

Année 1965

N° d'ordre : 362

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri LOISELEUR

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES LIQUIDES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS . . .

Président

R. BERNARD . .

J.-C. MERLIN . .

} Examinateurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0026

Année 1965

N° d'ordre : 362

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri LOISELEUR

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES LIQUIDES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS . . .

Président

R. BERNARD . .

J.-C. MERLIN . .

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillon, 42

1965



MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale.
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEEVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
M. LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences.

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale.

Maître de Conférences Adjoint.

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif.

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de LYON.

Il m'est agréable de remercier ici Monsieur le Professeur René A. PÂRIS et Monsieur le Professeur Jean-Claude MERLIN de m'avoir accueilli et de m'avoir permis d'acquérir auprès d'eux une formation de chercheur.

Je remercie spécialement Monsieur le Professeur PÂRIS, Mon Maître, pour la confiance qu'il m'a toujours portée, les encouragements bienveillants et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

De même, je remercie Monsieur le Professeur MERLIN pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour ces recherches et les fructueuses discussions que j'ai eues avec lui, me faisant ainsi bénéficier de sa haute compétence.

Ma gratitude va aussi à Monsieur le Professeur R. BERNARD, qui a bien voulu accepter de participer à l'examen et à l'appréciation de ce travail.

J'exprime une vive reconnaissance à Mademoiselle Germaine THOMAS, Maître de Conférences, qui, au long de ces recherches, m'a amicalement aidé de ses conseils et fait part de son expérience.

Mes collègues et amis, en particulier Michel PÂRIS pour son utile collaboration en spectrographie, trouveront ici l'expression de ma cordiale sympathie.

Je remercie enfin le personnel du Laboratoire, et tout particulièrement Monsieur COMES, pour leur aide dans la réalisation technique et matérielle des montages.

I N T R O D U C T I O N .

L'intérêt des mélanges de liquides organiques comme solvants des hauts polymères n'a plus besoin d'être démontré depuis leur emploi industriel courant. On sait qu'un très petit nombre seulement de composés organiques purs sont capables de dissoudre un polymère donné. Au contraire, parmi les composés organiques montrant une action nulle ou modérée sur un polymère, on peut trouver un certain nombre de couples ou de systèmes à plusieurs constituants qui présentent la remarquable propriété de le dissoudre. Par exemple, les nitrates de cellulose (1) sont solubles dans les mélanges d'éthanol et d'éther éthylique, le nylon 6,6 dans les mélanges de phénol et d'eau, le glyptal dans ceux d'acétate de butyle et d'éthanol, etc..... alors qu'aucun de ces composés pris séparément n'a, vis-à-vis du polymère, d'action solvante marquée. De même, le système acétone-sulfure de carbone dissout parfaitement bien le chlorure de polyvinyle (2) tandis que l'acétone ne le gélatinise que superficiellement et que le sulfure de carbone ne provoque qu'un gonflement de ce polymère.

En outre, pour des systèmes binaires solvants d'un haut polymère donné, on peut constater que vis-à-vis des macromolécules de différentes masses moléculaires présentes dans le polymère, le pouvoir solvant du système varie avec la composition. D'où l'intéressante possibilité de pouvoir fractionner les molécules du polymère, comme l'ont montré et effectivement réalisé DUCARROUGE et PÂRIS (3)(4) sur le chlorure de polyvinyle pour les systèmes acétone-CS₂ et acétone-tétrachloréthylène. Il était naturellement tentant d'essayer d'approfondir les raisons de ce pouvoir solvant des mélanges binaires et quelques études fondamentales furent consacrées à ce problème (1). Dans le cas du chlorure de polyvinyle, un éclaircissement notable sur le processus de solubilisation de ce polymère par différents systèmes binaires a été apporté par CORBIERE, TERRA et PÂRIS (5). TERRA(6) a recherché et classé les actions de nombreux composés organiques et systèmes binaires sur ce même polymère ; il essaya aussi de relier les propriétés solvantes du système acétone-CS₂ aux interactions entre les molécules

du liquide binaire. Pour cela, le moyen naturel semblait être de déterminer les propriétés physico-chimiques comme il l'a fait pour certaines propriétés de ce système.

Le présent travail se propose d'examiner d'une façon beaucoup plus générale les principales propriétés des systèmes binaires liquides (propriétés thermodynamiques et propriétés optiques ou électriques), et de présenter un certain nombre d'observations sur les critères d'idéalité ainsi que sur les variations observées pour ces différentes propriétés.

Pour aboutir à des conclusions quelque peu étayées, nous avons été dans l'obligation de considérer un très grand nombre de systèmes. D'autre part, les propriétés mesurées devant être connues avec suffisamment de sécurité, il nous a fallu compléter les données de la littérature pour un certain nombre de systèmes ou déterminer nous-même les propriétés de systèmes peu étudiés (cyclopentanone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , qui sont des solvants du chlorure de polyvinyle).

Nos déterminations expérimentales font l'objet de la première partie : diagrammes d'ébullition-rosée (Chap. I) ; chaleurs de mélange (Chap. II) ; densités (Chap. III) ; indices de réfraction (Chap. IV) ; constantes diélectriques (Chap. V) ; polarisations diélectriques et réfractions molaires (Chap. VI).

La deuxième partie se présente comme la discussion de tous les résultats disponibles pour les systèmes considérés, les nôtres et ceux de la littérature. Après avoir rappelé (Chap. I) la définition du système idéal et les critères d'idéalité, nous donnons une vue d'ensemble des principales propriétés d'un nombre suffisant de systèmes bien étudiés en insistant sur les écarts vis-à-vis de l'idéalité de la plupart d'entre eux (Chap. II). Nous examinons ensuite (Chap. III) une à une les diverses propriétés des mélanges binaires du point de vue de l'idéalité et, faisant allusion aux théories proposées dans ce domaine, nous nous efforçons de souligner les conclusions très réservées auxquelles aboutit cette confrontation de la théorie et de l'expérience. Revenant alors (Chap. IV) sur les propriétés spéciales que présentent les systèmes binaires capables de dissoudre le chlorure de polyvinyle, nous essayons de percevoir la nature des interactions dont ces systèmes sont le siège en nous aidant en particulier des résultats de la spectrographie Infra-rouge et Raman.

PREMIERE PARTIE.

CHAPITRE I.

EBULLIOMETRIE.

Introduction.

Nous avons déterminé au moyen d'un appareil d'OTHMER les diagrammes d'ébullition et de rosée des systèmes acétone-sulfure de carbone, acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone.

Le premier de ces systèmes était déjà assez bien connu d'après les travaux de ROSANOFF et EASLEY (7) en particulier ; il nous a surtout servi à mettre au point notre ébulliomètre. Pour les deux autres systèmes nous n'avons trouvé comme renseignements bibliographiques que les déterminations de DAKSHINAMURTY et VENKATA RAO sur les mélanges acétone-tétrachloréthylène (8).

1. - PRODUITS UTILISES.

Nous avons utilisé des produits PROLABO R.F. que nous avons éventuellement rectifiés (cyclopentanone surtout). Quelques caractéristiques sont indiquées dans le tableau I comparativement à celles du Bureau International d'Etalons de Bruxelles publiées par TIMMERMANS (9).

TABLEAU I.

Produits utilisés				Valeurs citées par TIMMERMANS			
	T° éb. 740 mm	n_D^{20}	d_4^{25}	T° éb. 760 mm	$\frac{dt}{dp}$ (10 mm)	n_D^{20}	d_4^{25}
Acétone	55,35	1,3588	0,7844	56,20	0,39	1,3590	0,7848
CS ₂	45,4	1,6275	1,2556	46,25	0,42	1,6278	1,2556
C ₂ Cl ₄	120,2	1,5057	1,6144	121,2	0,50	-	1,6146
Cyclopentanone	129,6	1,4374	0,9438	130,65	0,48	-	0,9438

2. - PRINCIPE DE LA METHODE D'OTHMER.

Les vapeurs d'un mélange de liquides purs porté à ébullition sous pression constante, sont condensées dans un réceptacle de petit volume par rapport à celui du mélange initial. L'excès de condensat est renvoyé en continu dans le ballon de distillation. Au bout d'un certain temps un équilibre s'établit caractérisé par une température d'ébullition constante. On prélève alors un petit échantillon de chacune des phases et on le soumet à l'analyse; on obtient ainsi les deux points conjugués du diagramme ébullition-rosée pour la température de prélèvement.

3. - APPAREILLAGE.

3. 1. - Appareil d'OTHMER.

L'appareil d'OTHMER, construit, étudié et expérimenté pour l'étude d'ébulliométrie de systèmes liquides par OTHMER et ses collaborateurs, se trouve décrit dans de nombreuses publications (10)(11)(12)(13)(14). Sur la figure 1. a, nous reproduisons cet appareil [(13), p. 615]. Nous l'avons utilisé en le modifiant légèrement : un disque de verre fritté a été coulé au fond du bouilleur, ce qui produit une ébullition fine et régulière et le chauffage assuré par 3,30 mètres de cordon chauffant amianté (500 ohms) enroulé à la base du ballon.

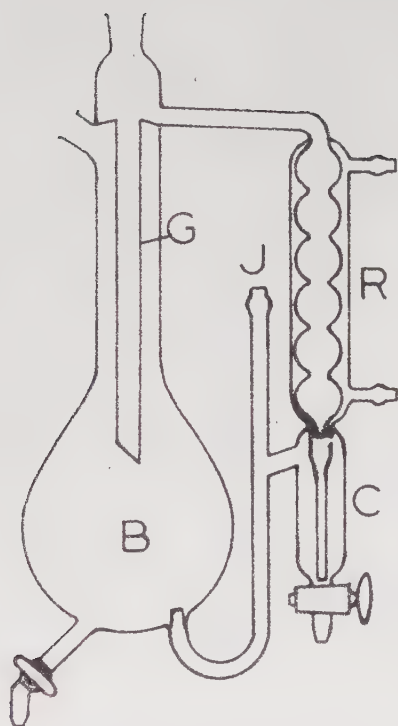


Figure 1 a.

Appareil d'OTHMER.

B : bouilleur ; G : gaine thermométrique ; R : réfrigérant ; C : réceptacle de vapeurs condensées ; J : prise du manostat.

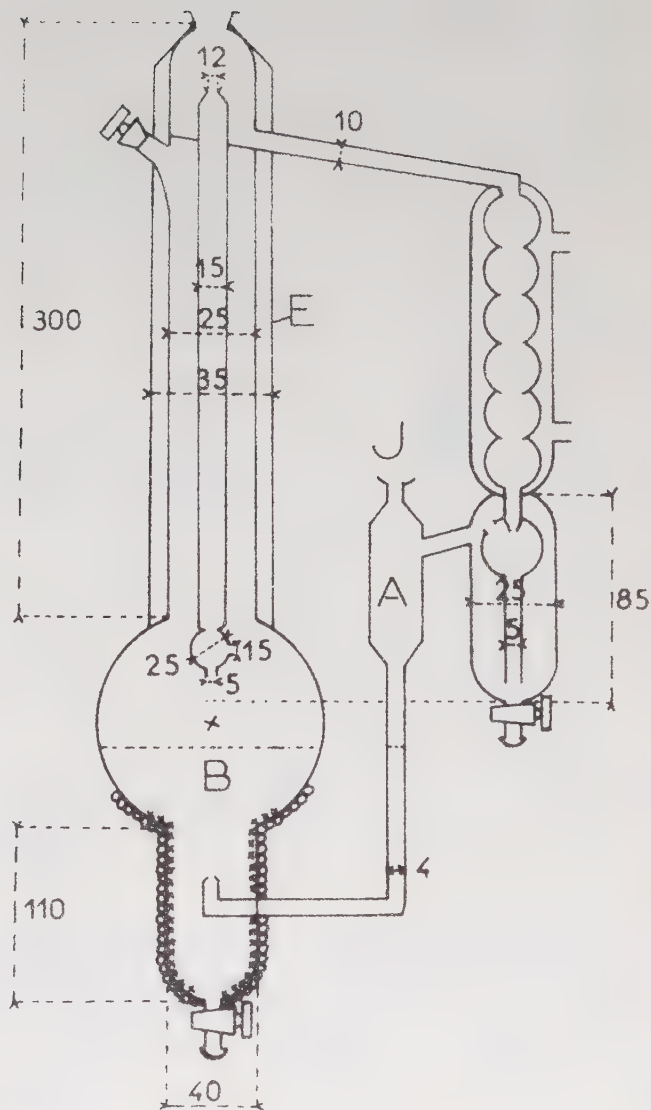
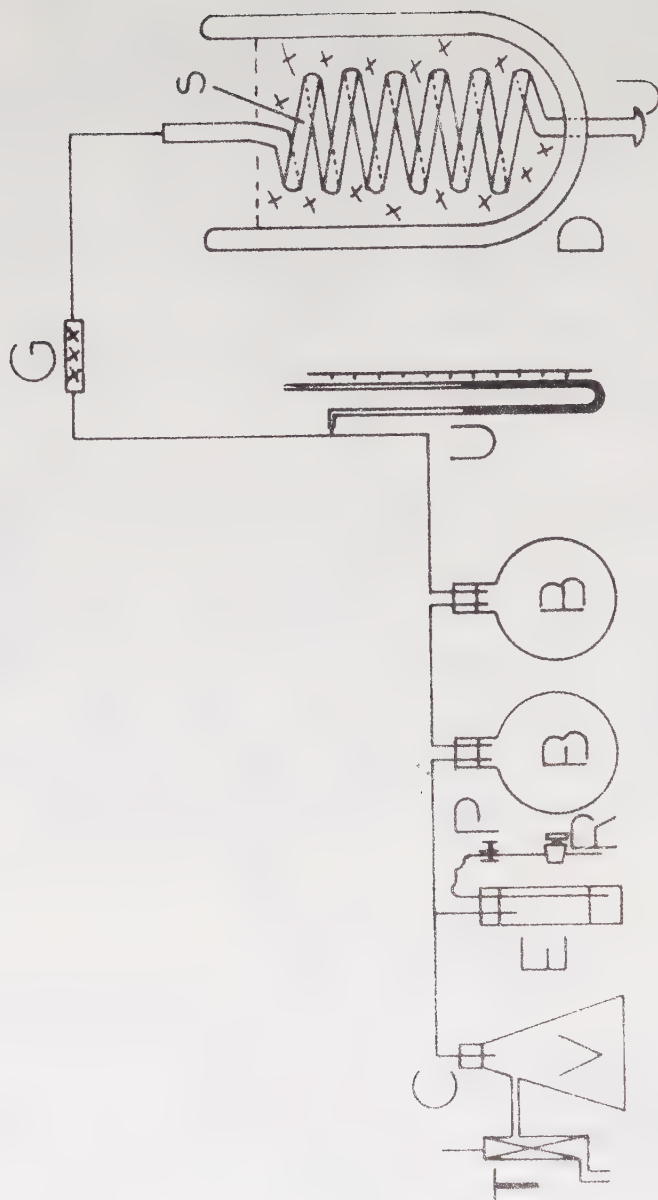


Figure 1 b.

Appareil d'OTHMER modifié.

E : enceinte de vide ; B : ballon de 500 ml ;
A : ampoule de 8 ml ;
+++ : verre fritté
ooo : cordon chauffant
(cotes en millimètres).



Manostat pour l'appareil d'OTHMER.

Figure 2.

3. 2. - Manostat.

Pour le manostat nous nous sommes inspiré de BARBAUDY (15) et SAUNIER (16). Une trompe à eau T (figure 2) maintenue verticalement, crée le vide dans une réserve V constituée par une fiole à vide de 4 litres. Cette réserve est reliée, par un morceau de tube capillaire de 1 mm de diamètre, puis par un tube de caoutchouc, d'une part à deux ballons de 5 litres B et, d'autre part, à une éprouvette E contenant un peu d'huile et comportant une entrée d'air réglable par le robinet rodé R et la pince à vis P. Les deux ballons sont reliés à l'appareil d'Othmer et à un manomètre U de 16 mm de diamètre intérieur, garni d'huile de vaseline, mesurant la différence entre la pression désirée dans l'ébulliomètre et la pression atmosphérique. Une garde G à sulfate de calcium est interposée. Par rapport au manostat décrit par SAUNIER, que nous avons expérimenté, nous avons pu supprimer tout balancement du liquide manométrique, c'est-à-dire obtenir une pression très constante grâce à l'entrée d'air réglée de cette manière et à l'utilisation de la première réserve. La densité de l'huile de vaseline a été mesurée à différentes températures autour de la température ambiante. Il s'ensuit une correspondance pour ces températures entre le millimètre de mercure à 0°C et cette même pression exprimée en huile. En négligeant la capillarité, les défauts de calibrage etc. la précision donnée par le manomètre est au plus celle donnée par le baromètre mesurant la pression atmosphérique. Celle-ci a été lue sur un baromètre FORTIN (construction PECLABC) livré avec correction de capillarité et thermomètre incorporé. Au total nous pensons avoir fait sur la pression produite à l'intérieur de l'ébulliomètre une erreur nettement inférieure à celle effectuée sur les mesures de température.

Constatant qu'un peu de vapeur s'échappait de l'ébulliomètre par le manostat, ce qui perturbe l'équilibre de température, nous avons intercalé (figure 2) entre le manostat et l'ébulliomètre, un serpentin de verre S plongeant dans un mélange réfrigérant à température convenable pour que les vapeurs condensées ainsi ne cristallisent pas.

3. 3. - Modification de l'appareil d'OTHMER.

A l'aide de cette installation nous avons pu déterminer sans difficulté le diagramme d'ébullition et de rosée sous 740 mm. du système acétone-sulfure de carbone. Pour le système acétone-tétrachloréthylène, il se produisit un engorgement du conduit de recyclage, du bas du réfrigérant et de la prise J du manostat. Ce phénomène, dû à la grande différence de densité des deux corps purs (0,78 et 1,61), se observe au moment du recyclage des

vapeurs condensées et croit à mesure qu'augmente la concentration du liquide initial en tétrachloréthylène. On peut éviter cet inconvénient en augmentant la hauteur entre le niveau du liquide dans le bouilleur et le déversoir du réceptacle de la vapeur condensée. D'autre part, les températures d'ébullition des systèmes acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone étant supérieures à celle du système acétone-sulfure de carbone, nous avons pensé qu'un calorifugeage de l'appareil serait utile. Nous inspirant du modèle d'OTHMER modifié par QUINCHON et FERRAND (17), nous avons fait construire l'ébulliomètre représenté schématiquement sur la figure 1.b. Par rapport au modèle de Quinchon et Ferrand le nôtre se différencie par le rétablissement du réfrigérant à six boules, la forme intérieure du bouilleur (pas de tube en verre dépoli), et la forme et le diamètre du conduit de recyclage (capillaire de 4 mm), le siphon proposé par ces auteurs ayant manifesté le même inconvénient d'engorgement. On retrouve la forme allongée du bouilleur décrite par Othmer en 1932 (11) ; l'enceinte de vide E évite la condensation et le thermomètre est entièrement immergé dans les vapeurs. Le chauffage était assuré par 4,40 mètres de cordon chauffant (800 ohms). Les thermomètres utilisés étaient des thermomètres de précision PROLABO au dixième de degré pour les températures inférieures à 90° et au cinquième de degré pour les températures supérieures. Enfin, l'appareil était placé dans une cage de plexiglas pour le soustraire aux courants d'air du laboratoire.

4. - MODE OPERATOIRE.

Pour avoir un rapport de volume suffisamment grand entre la phase liquide et la phase constituée par la vapeur condensée, et sachant que le volume du réceptacle est d'environ 20 ml., nous mettions 325 ml. de liquide initial. (d'où le rapport $325/20 \simeq 16$).

On calculait le volume de chaque constituant nécessaire pour réaliser une certaine fraction molaire dans un volume total de 375 ml. Le mélange était préparé par pesée. Un premier prélèvement de 50 ml. sur lequel on déterminait la densité, servait à tracer la courbe de densité d_{25}^4 du système en fonction de la composition. Le mélange était ensuite versé dans l'appareil et porté à l'ébullition ; au début de celle-ci, on prenait soin de laisser les vapeurs chasser l'air de l'appareil par les ouvertures du haut. Après avoir rebouché, on vidait le réceptacle lorsqu'il s'était rempli au tiers. On raccordait alors le Dewar D (figure 2) et on branchait le manostat. La lecture du baromètre et de la température de l'huile fixait la hauteur d'huile du manomètre nécessaire pour avoir la pression de 740 mm. Le chauffage

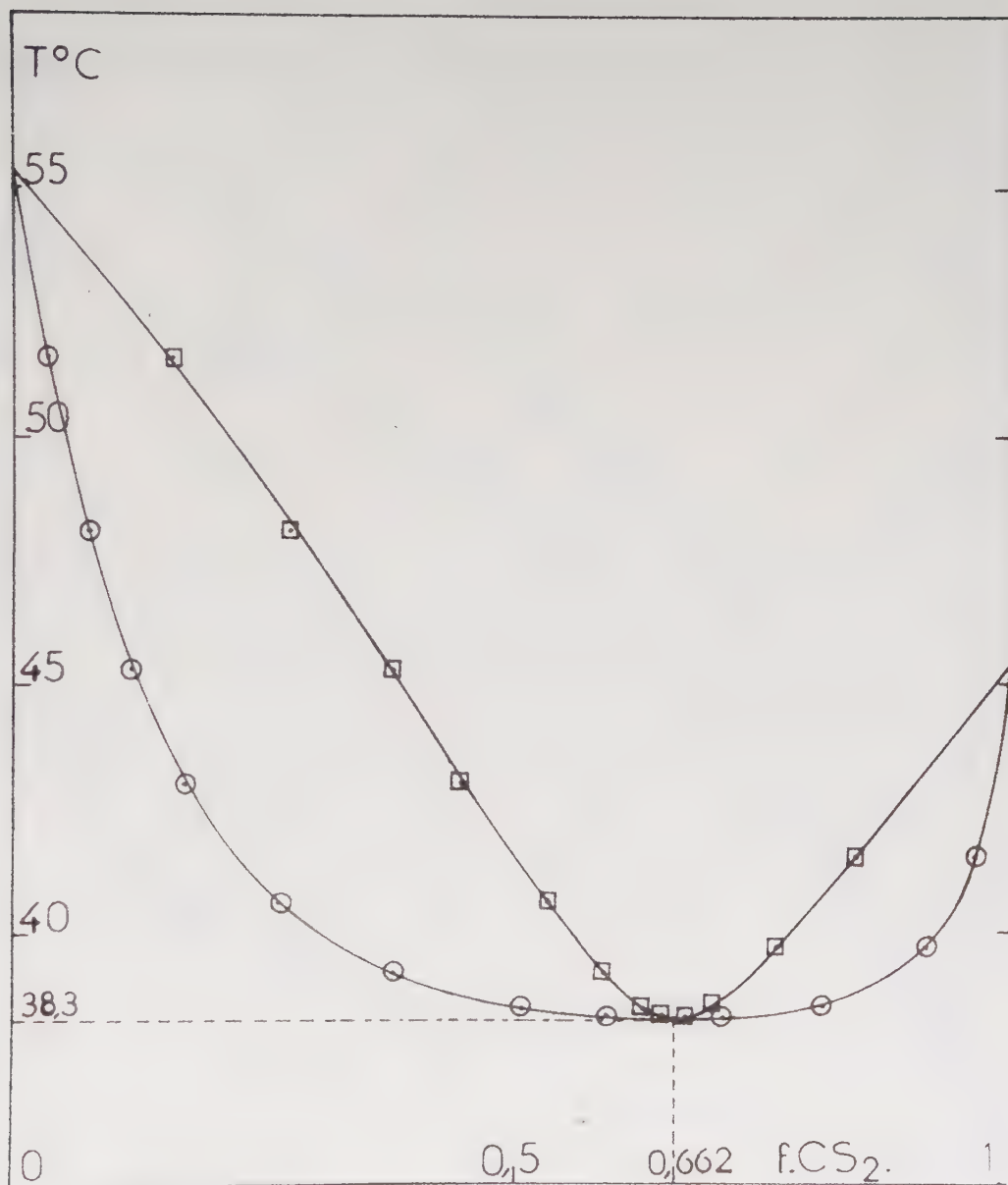


Figure 3.

Diagramme d'ébullition-rosée du système acétone -
sulfure de carbone (sous 740 mm.)

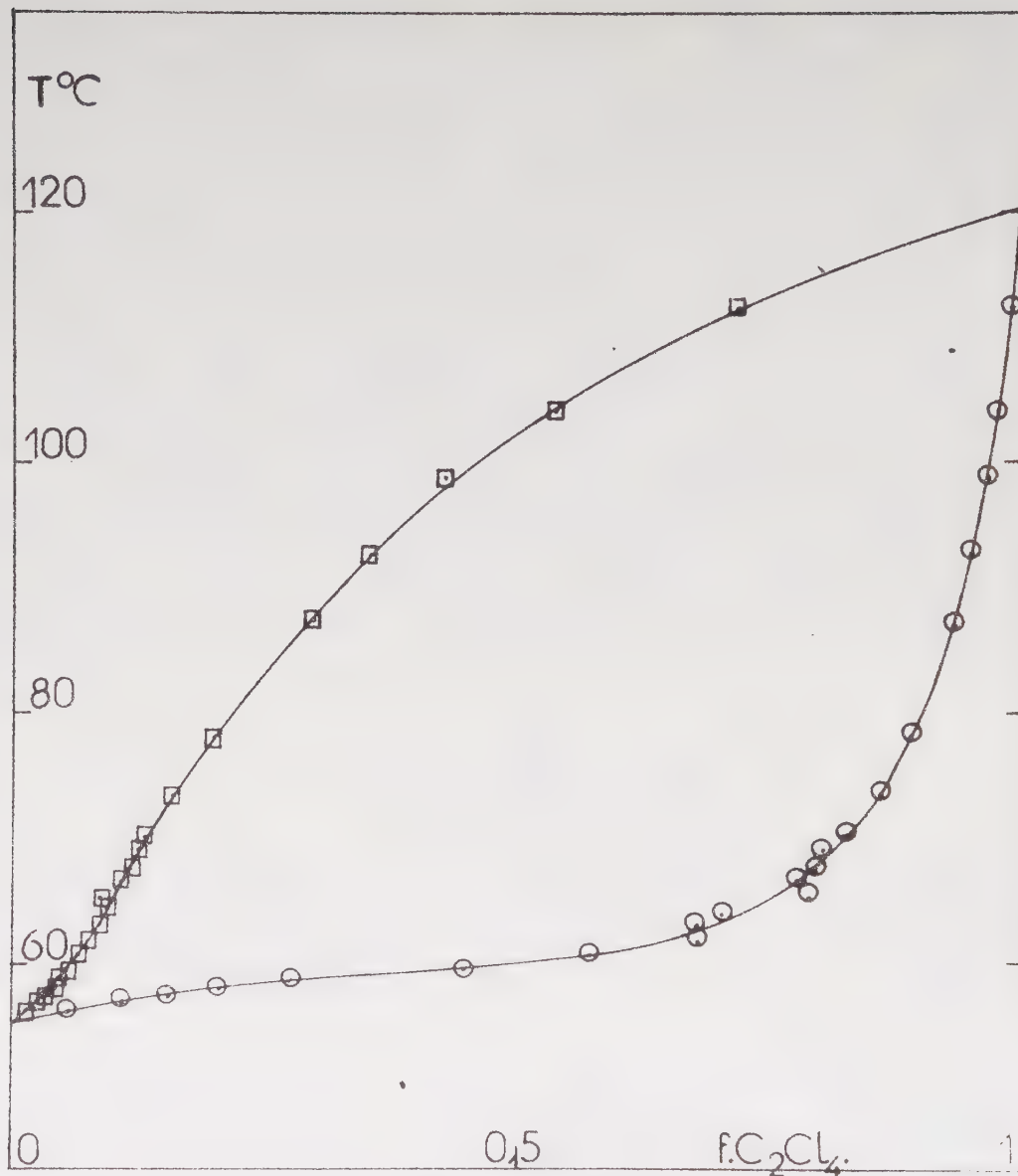


Figure 4.

Diagramme d'ébullition-rosée du système acétone -
tétrachloréthylène (sous 740 mm.)

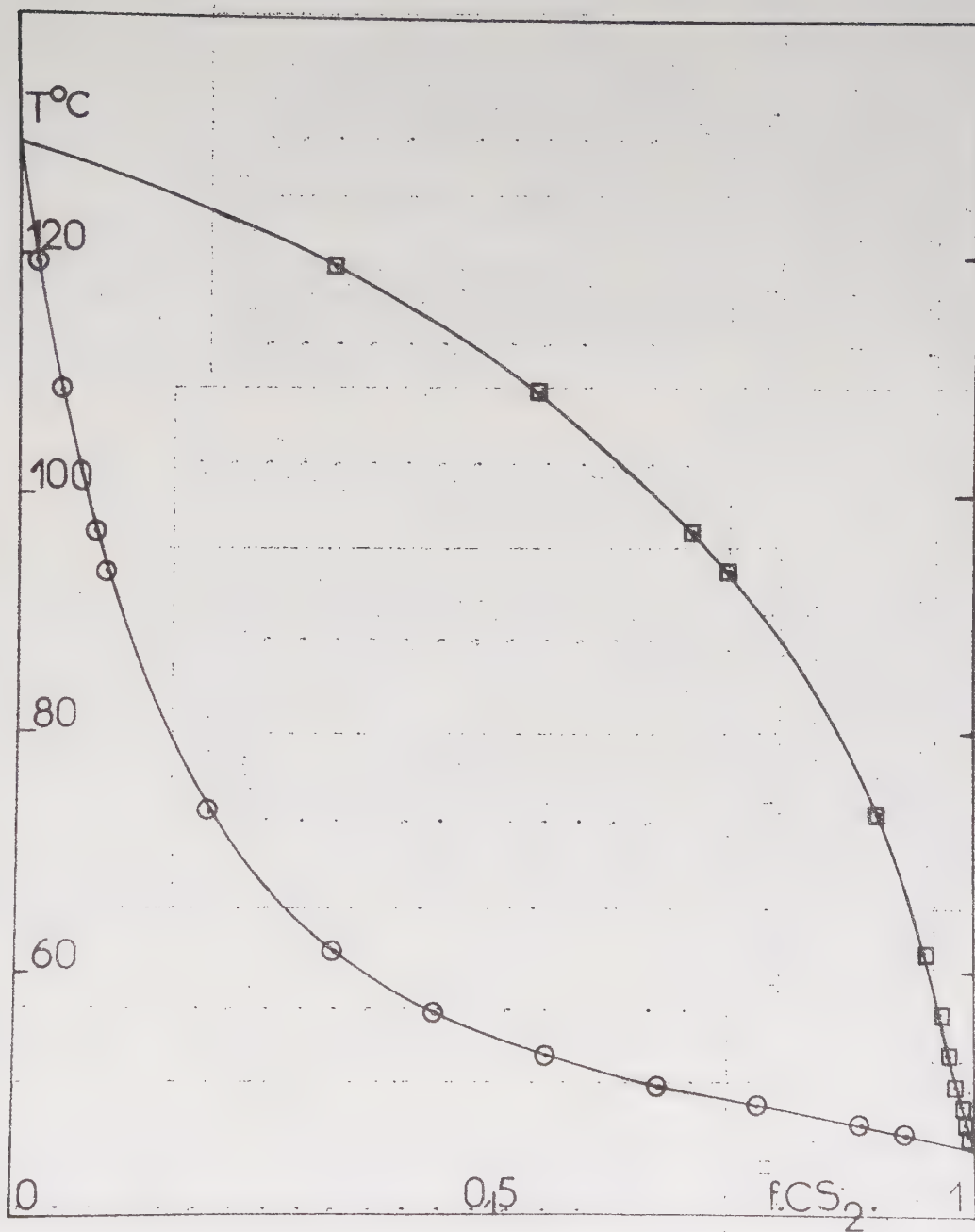


Figure 5.

Diagramme d'ébullition-rosée du système cyclopentanone-sulfure de carbone (sous 740 mm.)

Ebullition-rosée sous 740 mm. des systèmes : Acétone- C_2Cl_4 , Acétone- CS_2 et Cyclopentanone- CS_2

Système acétone-tétrachloréthylène			Système acétone-sulfure de carbone			Système cyclopentanone-sulfure de carbone		
x'_2	x''_2	$t^{\circ}C$	x'_2	x''_2	$t^{\circ}C$	x'_2	x''_2	$t^{\circ}C$
acétone			acétone			sulfure de carbone		
0,0575	0,0150	55,35	0,034	0,157	55,3	0,9275	0,9930	45,4
0,1120	0,0265	56,2	0,074	0,276	51,6	0,8815	0,9900	46,7
0,1560	0,0310	56,9	0,117	0,378	48,1	0,7730	0,9840	47,45
0,2060	0,0425	57,4	0,170	0,446	45,3	0,6690	0,9785	49,0
0,2760	0,0460	57,9	0,263	0,534	43,0	0,5535	0,9730	50,65
0,4480	0,0555	58,7	0,377	0,588	40,6	0,4360	0,9640	53,1
0,5725	0,0650	59,55	0,507	0,627	39,2	0,3320	0,9460	56,6
0,6790	0,0730	60,6	0,593	0,647	38,5	0,1980	0,9015	61,8
0,6825	0,0875	61,7	0,709	0,672	38,35	0,0925	0,7430	73,15
0,7045	0,0930	63,0	0,810	0,701	38,3	0,0800	0,7045	93,5
0,7880	0,0860	64,0	0,914	0,763	38,5	0,0450	0,5450	96,8
0,7830	0,1090	65,3	0,963	0,844	39,7	0,0200	0,3295	108,6
0,7950	0,1160	66,5	sulfure de carbone		41,5	cyclopentanone		119,3
0,8040	0,1260	67,5	azéotrope	0,662	45,4			129,6
0,8230	0,1310	69,1			38,3			
0,8610	0,1580	70,1						
0,8910	0,1990	73,5						
0,9330	0,2980	78,0						
0,9500	0,3550	87,1						
0,9670	0,4280	92,7						
0,9770	0,5400	98,7						
0,9900	0,7210	104,0						
tétrachloréthylène		112,2						
		120,2						

était réglé pour une vitesse de distillation optima (par exemple 60 gouttes/min. pour le système acétone-CS₂) correspondant à l'absence de surchauffe et de condensation vérifiée par la présence de liquide au bout du réservoir du thermomètre. L'équilibre de température atteint au bout de quelques minutes après le début du recyclage, était maintenu pendant une vingtaine de minutes. On débranchait alors le manostat, arrêta le chauffage et, rapidement, à l'aide de deux grosses seringues rodées s'adaptant aux écoulements de l'ébulliomètre, on prélevait de quoi remplir deux pycnomètres : l'un de 50 ml pour la phase liquide, l'autre de 20 ml (volume du réceptacle) pour la phase vapeur condensée. La concentration de ces deux phases se déduisait de la courbe de densité.

5. - RESULTATS.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus pour les systèmes acétone-sulfure de carbone, acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone. Les courbes correspondantes sont représentées respectivement sur les figures 3, 4 et 5. On notera l'écart important vis-à-vis de l'idéalité de ces trois systèmes.

Le diagramme obtenu pour le système acétone-sulfure de carbone est en bon accord avec celui obtenu par ROSANOFF et EASLEY(7), un décalage s'observant le long de l'axe des températures du fait de la différence de pression de 20 mm. Sous 740 mm, ce système présente un azéotrope à 38,3°C pour une fraction molaire de sulfure égale à 0,662.

CHAPITRE II.

CHALEUR DE MELANGE.

Introduction.

A l'aide d'un calorimètre de notre conception ne nécessitant pas une connaissance précise de la chaleur spécifique du mélange de deux corps purs et convenant pour les liquides volatils, nous avons déterminé à différentes concentrations les chaleurs de mélange des systèmes acétone-tétrachloréthylène, cyclopentanone-sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone-acétate d'éthyle, acétone-tétrachlorure de carbone, éther-tétrachlorure de carbone et benzène-pyridine. A l'exception de ce dernier système pour lequel un travail ancien (18) signale l'absence de chaleur de mélange, nous n'avons trouvé pour les autres aucune donnée antérieure.

1. - PRINCIPE.

Dans une bombe métallique cylindrique à deux compartiments séparés par une membrane sont placés initialement les liquides purs (un dans chaque compartiment). Cette bombe est mise en rotation dans un bain d'huile à l'intérieur d'un calorimètre. Lorsque l'équilibre de température est obtenu, on effectue le mélange des deux liquides en perçant la membrane de séparation et on note la variation de température du bain calorimétrique.

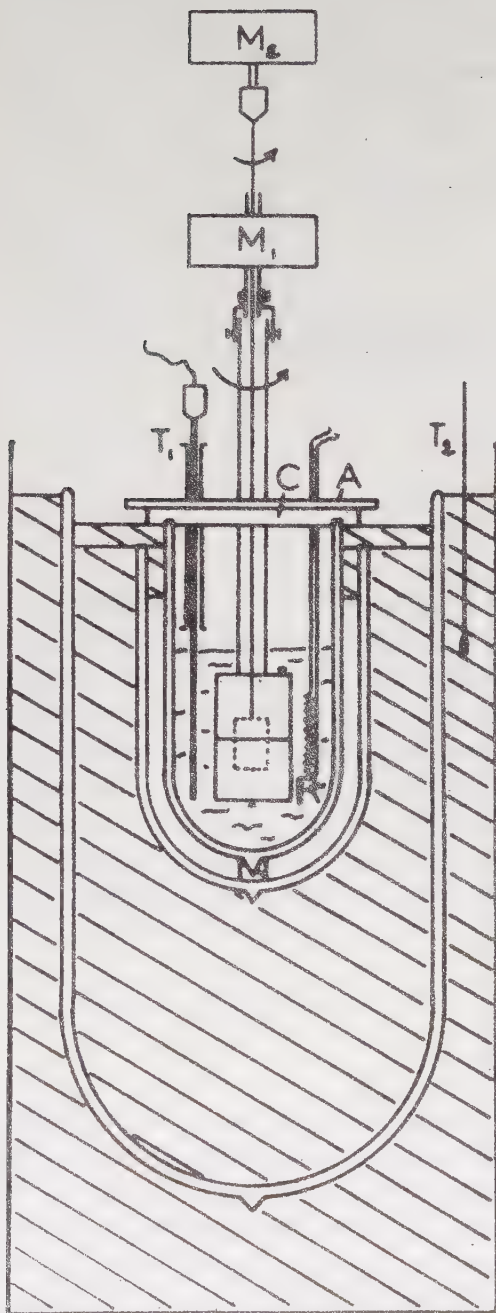


Figure 6.

Ensemble calorimétrique.

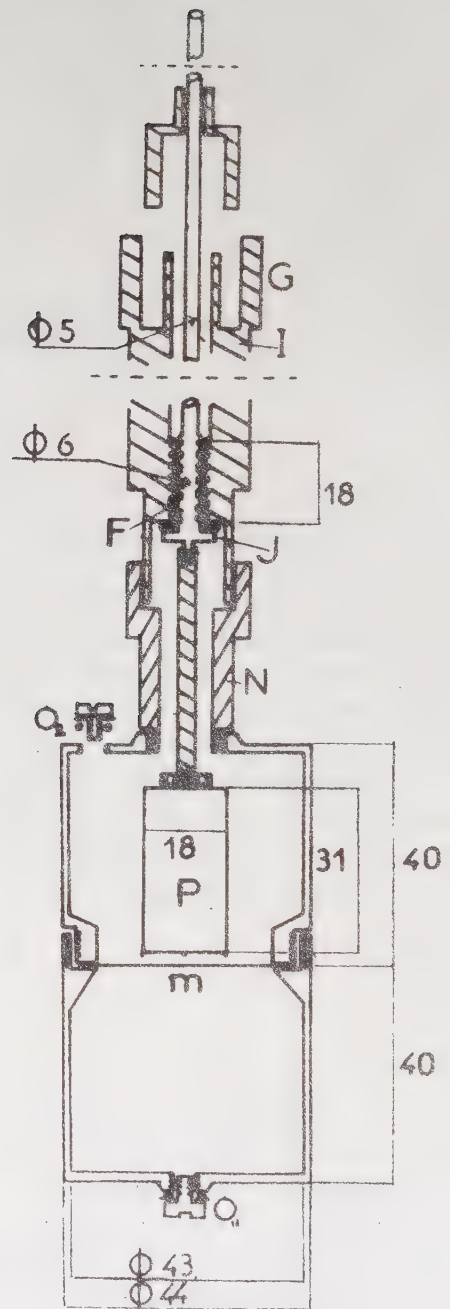


Figure 7.

Bombe calorimétrique.
(cotes en millimètres)

2. - APPAREILLAGE.

2. 1. - Calorimètre.

Le calorimètre (figure 6) comprend une caisse en matière plastique (70 cm x 35 x 35) dans laquelle sont placés concentriquement trois vases de Dewar de contenance respective 25 litres, 2 litres et 0,9 litre. L'isole-ment thermique est obtenu par du polystyrène "expansé" (parties hachurées). Un couvercle métallique C, recouvert d'une plaque d'amiante A, portant une résistance R et le thermomètre à résistance de platine T_1 , s'ajuste sur le Dewar central.

2. 2. - Bombe calorimétrique.

La bombe (figure 7) est en laiton, alliage de faible chaleur spécifique ($0,0917 \text{ cal. deg}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), bon conducteur de la chaleur. Elle est tenue par un manche isolant (N : nylon ; I : isolant électrique) fixé à l'axe creux d'un moteur M_1 (figure 6) à vitesse de rotation variable. Les deux com-partiments sont séparés par une membrane m de papier d'aluminium de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$ d'épaisseur. La tige intérieure terminée par une petite pale en cuivre P sert à percer la membrane et à brasser le mélange. En position de repos le filetage F maintient la pale au-dessus de la membrane tandis que le joint J assure l'étanchéité du compartiment supérieur. En position d'agitation l'étanchéité est assurée par un joint tournant à mercure G. L'é-tanchéité générale de la bombe (membrane, orifices de remplissage O_1 et C_2 , joint J etc....) a été constatée par plusieurs essais ; remplie d'acétone et portée sur une balance pesant à 10^{-1} mg. près, aucune variation de poids n'a été observée pendant des laps de temps de 20 à 30 minutes.

2. 3. - Mesure de la température.

La température est mesurée avec une précision de $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ par un thermomètre à résistance de platine et un pont de MUELLER (LEEDS et NORTHRUP). Pour suivre aisément les variations et les équilibres de tem-pérature, nous avons utilisé un suiveur de spot SEFRAM branché sur un gal-vanomètre de réponse analogue à celle du galvanomètre du pont de sorte que $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ équivaut à 1 mm. environ de déplacement sur le papier d'enregistre-ment.

3. - CRITIQUE DE LA METHODE.

3. 1. - Lorsqu'une quantité de chaleur $\pm Q$ est dégagée ou absorbée par le mélange d'une masse totale m de deux corps, le calorimètre étant considéré comme sensiblement adiabatique, on observe un écart de température ΔT tel que :

$$Q = M \Delta T + m c \Delta T \quad (1)$$

où M représente la valeur en eau du calorimètre y compris la bombe et le liquide calorimétrique, et c la chaleur spécifique du mélange.

3. 2. - Dans le cas d'une installation comme la nôtre, pour pouvoir mesurer ou détecter de faibles effets thermiques, la valeur de M ne doit pas être trop élevée comparativement à la valeur en eau mc du contenu de la bombe. Ceci entraîne le choix d'un Dewar de contenance moyenne et d'un liquide calorimétrique de chaleur spécifique moyenne, de faible densité et peu volatil (l'huile de vaseline remplit ces conditions). La bombe elle-même ne doit pas présenter une valeur en eau élevée, tout en ayant un volume intérieur suffisant. (En ce qui nous concerne, la valeur mesurée de M était $172,6 \text{ cal. deg}^{-1}$; le diamètre intérieur du Dewar : 7 cm ; la valeur en eau de la bombe : $\sim 19 \text{ g}$ et son volume intérieur : $\sim 90 \text{ ml.}$).

D'après l'équation (1), si l'on se donne pour 90 ml de mélange une masse m de 80 g et une chaleur spécifique $c = 0,3 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ g}^{-1}$, la sensibilité de l'ensemble sera :

$$\Delta Q = \frac{(M + m c) \Delta T}{m} \sim \frac{200.10^{-3}}{80} \sim 0,0025 \text{ cal. g}^{-1}$$

3. 3. - 1°/ D'autre part, il faut que la valeur en eau mc du contenu de la bombe soit modérée pour que, lors d'un effet thermique important, l'écart ΔT reste dans la gamme du ΔT de la mesure de la valeur en eau M . Celle-ci est mesurée en provoquant un ΔT assez grand pour que la mesure de M soit précise et suffisamment petit pour limiter les pertes thermiques. Pour cela, on peut évidemment diminuer m autant que l'on veut, mais il faut cependant un minimum de liquide pour mesurer la concentration avec précision.

2°/ D'après le calcul d'erreurs effectué sur la relation (1), on peut voir que l'appareil ne convient pas pour mesurer les chaleurs spécifiques avec une grande précision ; nous avons donc calculé la chaleur spécifique du mélange par la relation d'addition : $c = f_1 c_1 + f_2 c_2$ où c_1 et c_2 sont les chaleurs spécifiques des corps purs et f_1 et f_2 leurs fractions molaires dans le mélange. Pour que cela n'apporte pas une erreur trop importante dans la mesure de la chaleur de mélange, il faut, en général, et surtout lors de grands effets thermiques, que le terme $mc \Delta T$ ne soit pas trop grand ce qui montre encore la nécessité de choisir pour m une valeur modérée convenable.

3. 4. - Dans ces conditions, nous pouvons admettre comme précision sur la chaleur mesurée :

$$\frac{dQ}{Q} \approx \frac{dM}{M} + \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} \quad (2)$$

le terme $mc \Delta T$ de l'équation (1) étant petit devant le terme $M \Delta T$ (dans nos expériences: $6 \leq \frac{M}{mc} \leq 12$).

Evidemment l'imprécision croît lorsque l'écart de température ΔT diminue, mais dans ce cas on peut, sans mesurer directement la température avec le pont, augmenter la précision en jouant sur la sensibilité. Admettant pour une faible déviation du spot du galvanomètre du pont de Mueller la proportionnalité entre celle-ci et la variation de température, on peut étalonner le graphique d'enregistrement du suiveur de spot en fonction de la température ($10^{-2}^\circ \approx 10 \text{ mm.}$). La variation de température ΔT est ainsi mesurée en utilisant la sensibilité maxima de l'ensemble de mesure. Cela nous a permis de vérifier, en remplissant d'un même composé les deux compartiments, qu'à la température d'équilibre initiale le contenu de la bombe avant perçage de la membrane était réellement à la température d'équilibre.

4. - MODE OPERATOIRE.

4. 1. - Mesure de la valeur en eau M .

La valeur en eau M du calorimètre et de la bombe vide en rotation a été mesurée en envoyant une quantité d'énergie électrique connue dans la

résistance en manganine R. Le montage électrique utilisé est le montage classique (19)(20). Les mesures de d.d.p. ont été faites à l'aide du potentiomètre P. 12 de l'A.O.I.P. et la mesure du temps de passage du courant avec un chronoscope électronique TACUSSEL. Nous avons choisi : 60 tours/min. pour la vitesse de rotation de la bombe, ce qui donne une énergie d'agitation inappréciable, et $3.10^{-1}^{\circ}\text{C}$ à $4.10^{-1}^{\circ}\text{C}$ comme écart de température. La valeur en eau moyenne obtenue ($172,6 \text{ cal.deg}^{-1}$) et comme à environ 5.10^{-3} près.

4. 2. - Mesure de la chaleur de mélange.

La quantité d'huile de vaseline placée dans le Dewar intérieur était de 225 g., ce qui permettait de recouvrir entièrement la partie métallique de la bombe. On vissait l'agitateur interne (position repos), on plaçait la membrane préparée préalablement au découpe-joint et on assemblait les deux compartiments. La bombe était pesée. Les compartiments étaient remplis avec des seringues en verre rodées munies d'aiguilles, par les orifices O_1 et O_2 en pesant après addition de chaque corps pur (le corps le moins dense était mis dans le compartiment inférieur). La bombe était introduite dans le calorimètre, on versait du mercure dans le godet du joint, on plaçait le couvercle, le thermomètre et on fixait le moteur d'entraînement de la bombe. On attendait l'équilibre de température en observant le suiveur de spot. La plupart du temps, nous avons dû chauffer (quelques dixièmes de degré) pour atteindre cette température d'équilibre qui était voisine de la température donnée par un thermomètre auxiliaire T_2 plongeant dans le polystyrène du calorimètre. Pour atteindre l'équilibre plus rapidement la vitesse de la bombe était augmentée ; le liquide contenu dans la bombe est à ce moment, brassé par inertie, brassage accru par arrêts instantanés répétés de la rotation du moteur. A l'équilibre, on réduisait la vitesse à 60 tours/min. Cet équilibre se maintenait assez longtemps (~ 10 min.) pour qu'on puisse admettre d'adiabaticité du calorimètre pendant la mesure de la chaleur de mélange. On notait donc la température d'équilibre (température initiale). On perçait la membrane et on fixait l'agitateur interne à son moteur M_2 . On suivait la variation de température et on mesurait la température finale d'équilibre.

TABLEAU III.

Chaleurs de mélange des systèmes acétone-tétrachloréthylène, cyclopentanone-CS₂, éther-CCl₄ benzène-pyridine, acétone-CCl₄, acétate d'éthyle-CCl₄ et acétone-CS₂.

(ΔH cal/g : variation d'enthalpie en calories par gramme de mélange

ΔH cal/mm: variation d'enthalpie en calories par mole de mélange

f. : fraction molaire).

Acétone - C ₂ Cl ₄			Cyclopentanone - CS ₂			Ether - CCl ₄		
f. C ₂ Cl ₄	ΔH cal/g	ΔH cal/mm	f. CS ₂	ΔH cal/g	ΔH cal/mm	f. éther	-ΔH cal/g	-ΔH cal/mm
0,1509	1,409	104,7	0,1467	0,863	71,6	0,1690	0,588	82,5
0,2603	1,736	149,6	0,2890	1,671	136,7	0,3129	0,938	120,9
0,2640	1,801	155,8	0,3736	1,944	157,7	0,3995	1,080	131,75
0,3407	1,817	172,3	0,4417	2,235	180,11	0,4711	1,102	128,2
0,3573	1,951	188,5	0,5172	2,360	188,8	0,5295	1,192	133,05
0,4805	1,877	206,2	0,5673	2,352	187,2	0,6308	1,175	121,7
0,5646	1,767	210,1	0,5809	2,396	190,45	0,7633	0,893	83,0
0,6324	1,638	206,8	0,6086	2,432	192,8	Benzène-pyridine		
0,7441	1,323	182,9	0,6689	2,435	191,8			
0,8450	0,856	127,8	0,7649	2,109	164,5			
			0,8714	1,618	124,9	f. pyridine	ΔH cal/g	ΔH cal/mm
						0,3465	0,000	0
						0,5027	0,000	0
						0,6686	0,000	0
Acétone - CCl ₄			Acétate d'éthyle - CCl ₄			Acétone - CS ₂		
f. CCl ₄	ΔH cal/g	ΔH cal/mm	f. acétate	-ΔH cal/g	-ΔH cal/mm	f. CS ₂	ΔH cal/g	ΔH cal/mm
0,1729	0,101	7,55	0,1118	0,008	1,18	0,0781	1,38	82,1
0,2889	0,194	16,65	0,2571	0,044	6,10	0,1601	2,82	171,9
0,3678	0,249	23,26	0,3174	0,074	9,84	0,2463	3,93	245,7
0,4454	0,305	30,75	0,3553	0,097	12,68	0,3370	4,76	305,4
0,5078	0,362	38,61	0,3656	0,101	13,17	0,4327	5,00	329,5
0,6107	0,452	52,74	0,4156	0,117	14,79	0,5336	4,97	336,6
0,7519	0,463	60,2	0,4768	0,156	19,18	0,6402	4,61	293,2
0,8354	0,394	54,35	0,5518	0,171	20,10	0,7531	3,86	276,7
0,9395	0,228	32,56	0,6496	0,166	18,42	0,8728	2,58	190,5
			0,6982	0,141	15,20			
			0,7926	0,091	9,26			

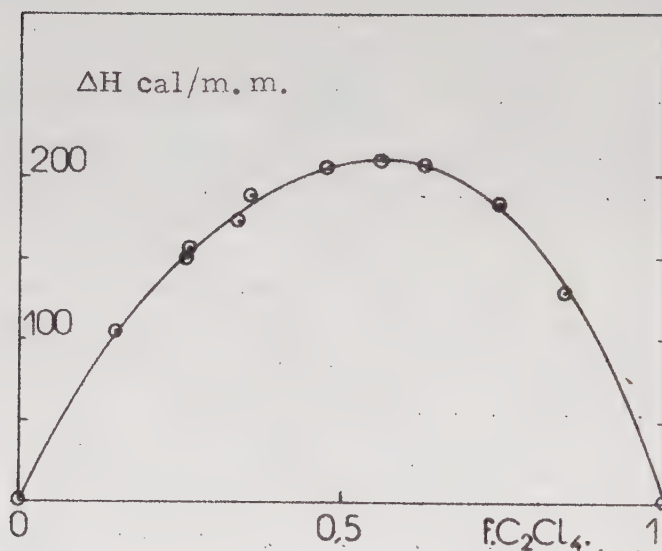


Figure 8.

Chaleur de mélange du système acétone-tétrachloréthylène en fonction de la fraction molaire de tétrachloréthylène.

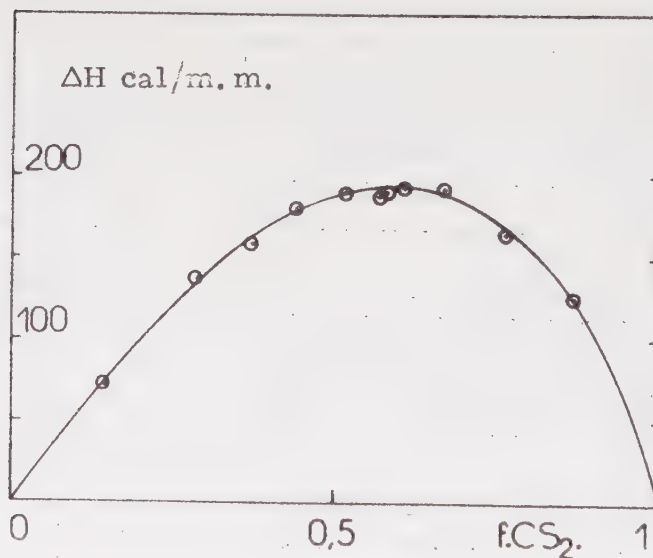


Figure 9.

Chaleur de mélange du système cyclopentanone- CS_2 en fonction de la fraction molaire de CS_2 .

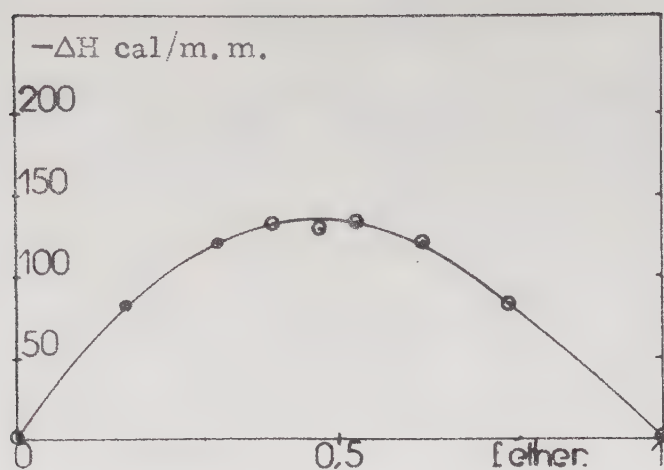


Figure 10.

Chaleur de mélange du système tétrachlorure de carbone-
éther éthylique en fonction de la fraction molaire d'éther.

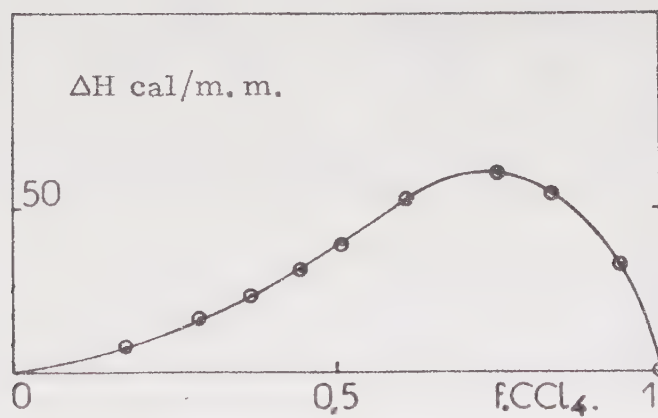


Figure 11.

Chaleur de mélange du système acétone- CCl_4 en
fonction de la fraction molaire de CCl_4 .

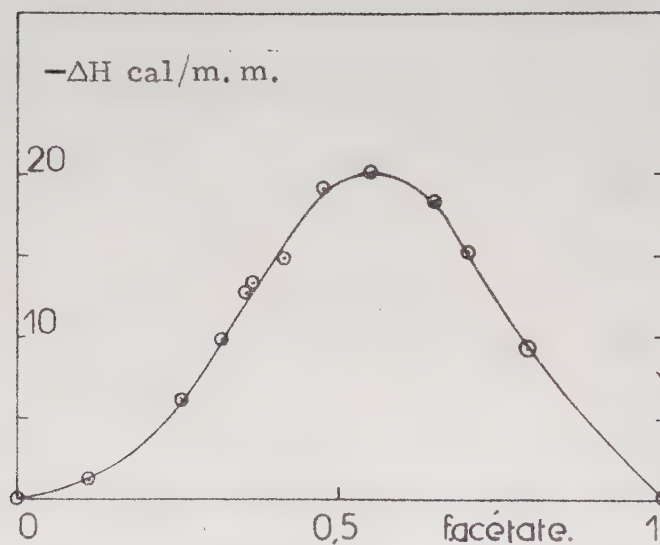


Figure 12.

Chaleur de mélange du système CCl_4 - acétate d'éthyle en fonction de la fraction molaire d'acétate d'éthyle .

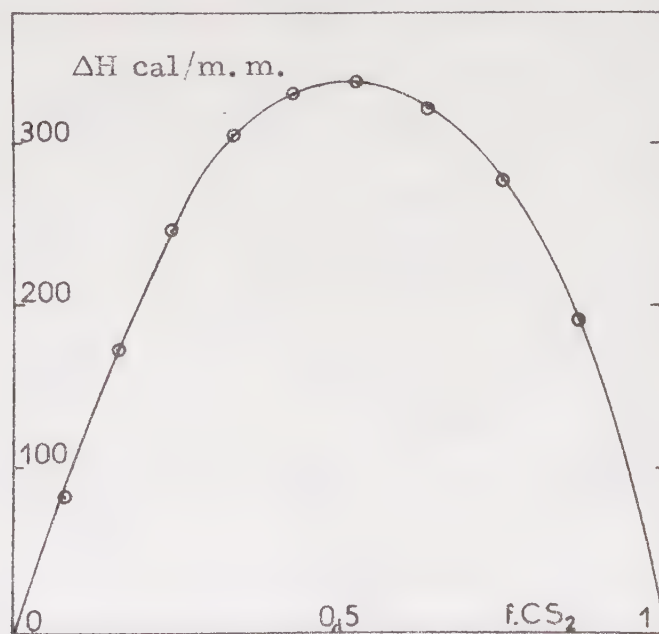


Figure 13.

Chaleur de mélange du système acétone- CS_2 en fonction de la fraction molaire de CS_2 .

5. - RESULTATS.

Nous avons d'abord testé notre appareillage en mesurant d'une part des chaleurs spécifiques de liquides organiques (benzène, CCl_4) dont nous avons retrouvé les valeurs publiées à ± 10 % près (erreur très admissible), et d'autre part les chaleurs de mélange des systèmes acétone-sulfure de carbone et benzène-toluène pour quelques concentrations, pour lesquelles nous avons constaté un excellent accord de nos déterminations avec celles de SCHMIDT (21). Nous avons ensuite étudié les différents systèmes signalés au début de ce chapitre et les chaleurs de mélanges que nous avons déterminées, à température ambiante ($21-25^\circ$) sont rassemblées dans le tableau III. Elles sont exprimées en calories par gramme de mélange et en calories par mole de mélange (le mole de mélange étant défini par la somme $f_1 M_1 + f_2 M_2$; f_i fraction molaire du constituant de masse moléculaire M_i).

Les figures 8, 9, 10, 11, 12 montrent la variation de la chaleur de mélange en fonction de la concentration respectivement pour les systèmes : acétone-tétrachloréthylène, cyclopentanone-sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone-éther éthylique, acétone-tétrachlorure de carbone, et acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone. La précision est grosso modo de 1 à 2 % pour les 4 premiers systèmes et de 4 à 6 % pour le système acétate- CCl_4 . Nous reproduisons aussi dans le tableau III et sur la figure 13 la chaleur de mélange du système acétone-sulfure de carbone obtenue par Schmidt.

Les produits utilisés étaient des produits PROLABO R. P., éventuellement rectifiés (cyclopentanone, acétate d'éthyle).

On notera la forte chaleur absorbée par les systèmes acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 et acétone- CS_2 ; la faible chaleur dégagée par le système acétate- CCl_4 et la forme de la courbe pour le système acétone- CCl_4 (figure 11). Enfin, l'absence de chaleur de mélange pour le système benzène-pyridine obtenue pour trois concentrations, confirme le résultat ancien de TIMOFEEV (18).

CHAPITRE III.

DENSITE.

Introduction.

La densité d_4^t en fonction de la concentration des systèmes acéto-
ne- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 , hexane-heptane, hexane-
cyclohexane, acétate d'éthyle- CCl_4 a été mesurée à 20°C et 30°C pour les
trois premiers systèmes et à 20°C pour les trois autres.

1. - PURIFICATION DES PRODUITS.

Les produits de départ étaient soit des produits PROLABO R.P.,
soit des produits MERCK pour analyse. Nous les avons rectifiés une ou plu-
sieurs fois dans des colonnes en Pyrex entièrement rodées, de 50 cm. de
long, garnies de petits anneaux de verre, séchées à l'étuve à 130°C et munies
de garde contre l'humidité.

Pour l'acétone un traitement spécial a été pratiqué (7) : l'acétone est
mise à bouillir sous reflux en présence de KMnO_4 (2 g/kg) pendant 3 à 4 heu-
res, puis distillée directement. La fraction médiane est recueillie dans un
récipient contenant du K_2CO_3 (5 g/kg) pour la sécher, puis rectifiée le lende-
main. L'acétone est conservée à l'abri de l'humidité dans un récipient à dou-
ble fermeture rodée munie d'un piège.

Les produits comme CS_2 , C_2Cl_4 , la cyclopentanone et l'acétate d'é-
thyle ont été maintenus à l'abri de la lumière.

Le tableau IV permet de comparer les valeurs des densités obtenues sur nos produits purifiés avec celles du Bureau International d'Etalons de Bruxelles citées par TIMMERMANS (9).

TABLEAU IV.

	Produits utilisés		B. I. E. B.	
	d_4^{20}	d_4^{30}	d_4^{20}	d_4^{30}
Acétone	0,79010	0,7788	0,79042	0,7793
CS ₂	1,26311	1,24856	1,26309	1,24817
C ₂ Cl ₄	1,62283	1,60648	1,62286	1,60640
Cyclopentanone	0,94865	0,93908	0,94870	0,93902
Hexane	0,660	-	0,6594	-
Heptane	0,68375	-	0,68364	-
Cyclohexane	0,77849	-	0,77850	-
CCl ₄	1,59386	-	1,59407	-
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,90051	-	0,90055	-

2. - APPAREILLAGE.



2. 1. - Pycnomètres.

Les pycnomètres utilisés (figure 14) étaient des ampoules de 20 ml. munies d'un capillaire de 1 mm. et fermées par un petit bouchon rodé. La masse d'eau à la température t correspondant au repère a été mesurée plusieurs fois au moyen d'eau bidistillée (22) : l'eau du robinet, distillée une première fois, était redistillée après addition de 0,5 g de soude en pastilles et de 0,2 g de KMnO₄ par litre.

Fig. 14.

2. 2. - Pesées.

Elles ont été effectuées sur une balance METTLER, type B. 5. C. 1000 pesant jusqu'à 1 kg au 10^{-1} mg. Nous avons corrigé de la poussée de l'air la masse du contenu du pycnomètre par la formule :

$$p = 1,2 \left(\frac{1}{\gamma} - 0,1288 \right) m + 0,0118 m$$

donnant la poussée p mg. à ajouter à la masse m exprimée en grammes de produit de masse spécifique γ . Le facteur 0,0118 est un terme correctif fourni par le constructeur de la balance et correspond à la différence de poussée de l'air sur les masses en acier de la balance par rapport à celles d'étalons en laiton.

2. 3. - Thermostatisation.

Un thermostat parallélépipédique à eau (50 l) assurait une constance de température à 10^{-2} °C. Les thermomètres au dixième ou au centième de degré ont été confrontés à température ambiante au thermomètre à résistance de platine de LEEDS et NORTHRUP cité plus haut (Chap. II, paragraphe-2. 3).

3. - MODE OPERATOIRE.

Toute notre verrerie a été nettoyée au mélange sulfochromique, séchée avec de l'acétone très propre et, sauf les pycnomètres, passée à l'étuve à 130°C. Le remplissage et le nettoyage des pycnomètres ont été facilités par l'emploi du vide, de seringues et de longues aiguilles à injection. Les mélanges ont été préparés dans de petits flacons à bouchons rodés à raison de 40 ml. par mélange. Une grosse seringue rodée aspirant tout le mélange contenu dans le flacon injectait la quantité suffisante dans le pycnomètre. Nous avons laissé les pycnomètres une heure environ dans le thermostat. Les pesées ont été faites après avoir soigneusement essuyé les pycnomètres avec un chiffon de drap puis avec une peau de chamois.

TABEAU V.

Densités des systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄, cyclopentanone-CS₂, hexane-heptane hexane-cyclohexane et acétate d'éthyle-CCl₄ en fonction de la concentration. (f. = fraction molaire).

Acétone-sulfure de carbone				Acétone-tétrachloréthylène				Cyclopentanone - CS ₂			
f. CS ₂	d ₄ ²⁰	d ₄ ³⁰		f. C ₂ Cl ₄	d ₄ ²⁰	d ₄ ³⁰		f. CS ₂	d ₄ ²⁰	d ₄ ³⁰	
0	0,79010	0,7788		0	0,79010	0,7788		0	0,94865	0,93908	
0,0951	0,82359	0,81178		0,1101	0,91234	0,89966		0,0809	0,96467	0,95483	
0,1914	0,85797	0,84575		0,2192	1,02395	1,01030		0,1843	0,98652	0,97630	
0,3048	0,90290	0,89015		0,3125	1,11255	1,09830		0,2910	1,01176	1,00112	
0,4181	0,95120	0,93792		0,4112	1,20057	1,18552		0,4074	1,04193	1,03068	
0,5237	0,99908	0,98534		0,5135	1,28528	1,26979		0,5031	1,06868	1,05692	
0,6258	1,04853	1,03434		0,6176	1,36613	1,35009		0,6090	1,10188	1,08949	
0,7147	1,09456	1,08016		0,7076	1,43168	1,41567		0,7066	1,13568	1,12273	
0,8055	1,14428	1,12960		0,8148	1,50546	1,48910		0,8032	1,17298	1,15941	
0,9229	1,21348	1,19856		0,9256	1,57695	1,56040		0,9132	1,22037	1,20607	
1,000	1,26311	1,24856		1,000	1,62283	1,60648		1,000	1,26311	1,24856	
Hexane-heptane				hexane-cyclohexane				CCl ₄ -CH ₃ COOC ₂ H ₅			
f. hexane	d ₄ ²⁰	d ₄ ³⁰		f. hexane	d ₄ ²⁰	d ₄ ³⁰		f. acétate	d ₄ ²⁰	d ₄ ³⁰	
0	0,68375	0,68150		0	0,77849	0		0	1,59386		
0,1083	0,68150	0,67843		0,1210	0,76103	0,74296		0,1191	1,51033		
0,2501	0,67843	0,67562		0,2561	0,74296	0,72709		0,2381	1,42667		
0,3824	0,67562	0,67270		0,3834	0,72709	0,71224		0,3637	1,33803		
0,5105	0,67270	0,66968		0,5088	0,71224	0,69729		0,4907	1,25074		
0,6408	0,66968	0,66647		0,6415	0,69729	0,68396		0,6243	1,15826		
0,7639	0,66647	0,66480		0,7668	0,68396	0,67664		0,7474	1,07348		
0,8408	0,66480	0,660		0,8382	0,67664	0,660		0,8276	1,01846		
1,000	0,660			1,000	0,660			1,000	1,90051		

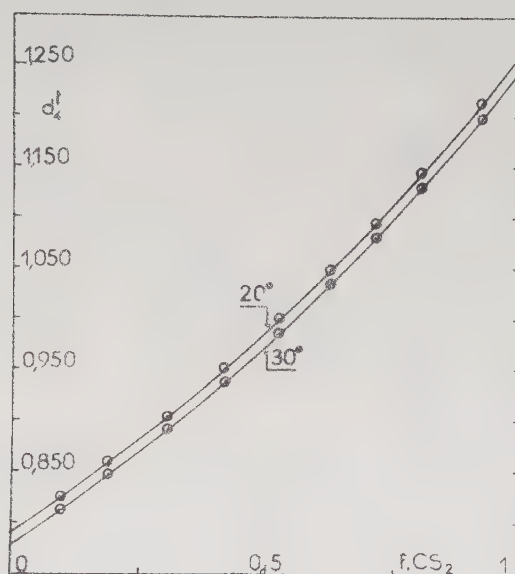


Figure 15.

Densités à 20° et 30°C du système acétone-sulfure de carbone.

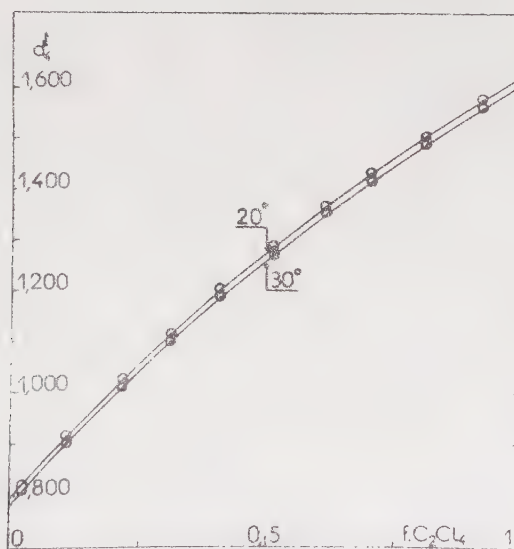


Figure 16.

Densités à 20° et 30°C du système acétone-tétrachloéthylène.

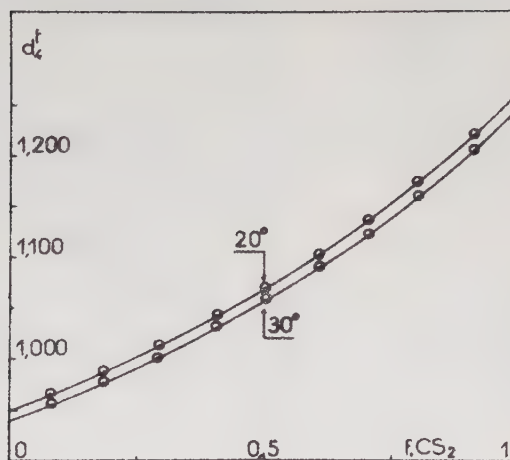


Figure 17.

Densités à 20° et 30°C du système cyclopentanone- CS_2 .

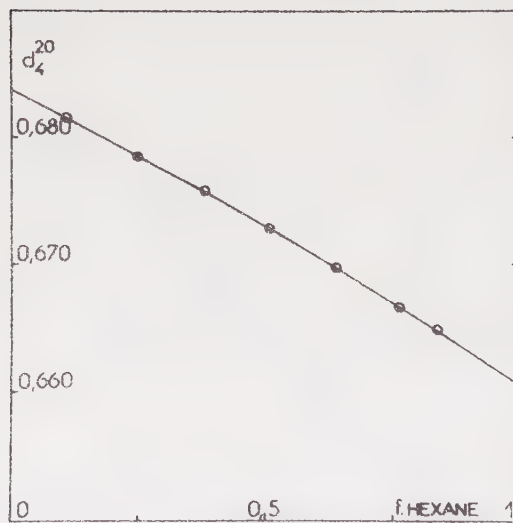


Figure 18.

Densité à 20°C du système hexane - heptane.

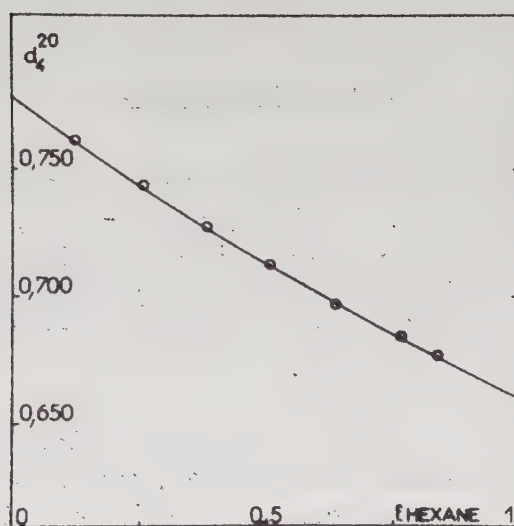


Figure 19.

Densité à 20°C du système hexane - cyclohexane .

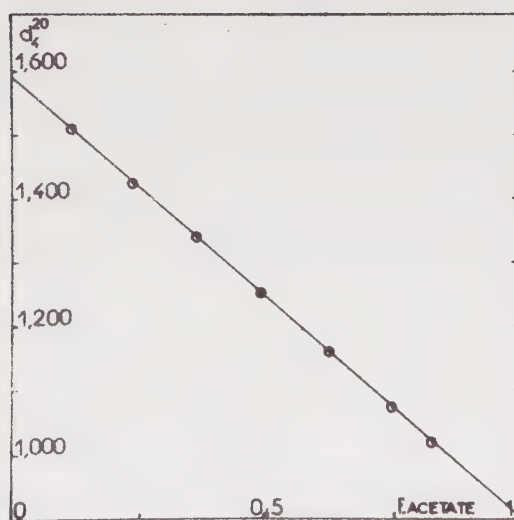


Figure 20.

Densité à 20°C du système acétate d'éthyle - CCl_4 .

4. - RESULTATS.

Le tableau V groupe les densités mesurées des systèmes acé-
tone- CS_2 , acéto- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 , hexane-heptane, he-
xane-cyclohexane et CCl_4 -acétate d'éthyle (figures respectivement : 15,
16, 17, 18, 19, 20). L'erreur absolue moyenne sur la densité est d'envi-
ron $\pm 0,00004$. La densité d_4^{20} du système acéto- CS_2 est en accord
avec celle obtenue par TERRA (6).

L'acéto- et la cyclopentanone se mélangent au sulfure de carbo-
ne en présentant une dilatation importante, tandis que pour l'acéto- et le
tétrachloréthylène il y a contraction. Pour les trois autres systèmes la
densité varie presque linéairement en fonction de la composition.

CHAPITRE IV.

INDICE DE REFRACTION.

Nous avons déterminé à l'aide d'un réfractomètre de précision les indices de réfraction (n_D) des systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 , hexane-heptane, hexane-cyclohexane et acétate d'éthyle- CCl_4 .

1. - PRODUITS UTILISES.

Ils ont été purifiés de la manière décrite au chapitre III (paragraphe 1). Le tableau VI donne, comparativement aux valeurs du Bureau International d'Etalons de Bruxelles citées par TIMMERMANS (9) ou à celles d'autres auteurs, l'indice n_D^{20} , et n_D^{30} lorsqu'il a été mesuré, des corps purs utilisés.

TABLEAU VI.

	Produits utilisés		Valeurs de référence		
	n_D^{20}	n_D^{30}	n_D^{20}	n_D^{30}	référence
Acétone	1,3590	1,35395	1,35907	1,35407	B.I.E.B. (9)
CS_2	1,62746	1,6195	1,62799	1,62019	B.I.E.B. (9)
C_2Cl_4	1,50577	1,50025	1,5053	-	(23)
Cyclopentanone	1,43746	1,4328	1,4366	-	(24)
Hexane	1,37501	-	1,37493	-	B.I.E.B. (9)
Heptane	1,38755	-	1,38772	-	"
Cyclohexane	1,42628	-	1,42626	-	"
CCl_4	1,46050	-	1,46030	-	"
Acétate d'éthyle	1,3723	-	1,37243	-	(25)

TABLEAU VII.

Indices de réfraction des systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄, cyclopentanone-CS₂, hexane-heptane, hexane-cyclohexane et acétate d'éthyle-CCl₄. (f. : fraction molaire).

Acétone-sulfure de carbone			Acétone-tétrachloréthylène			Cyclopentanone - CS ₂		
f. CS ₂	20 n _D	30 n _D	f. C ₂ Cl ₄	20 n _D	30 n _D	f. CS ₂	20 n _D	30 n _D
0	1,3590	1,35395	0	1,3590	1,35395	0	1,43746	1,4328
0,0945	1,3750	1,3705	0,0960	1,3784	1,3727	0,0965	1,4482	1,4432
0,2116	1,3988	1,3922	0,2136	1,4001	1,3941	0,1790	1,4582	1,4529
0,3116	1,4199	1,41435	0,3121	1,4177	1,41115	0,2892	1,4722	1,4670
0,3949	1,43945	1,4333	0,4157	1,4343	-	0,3945	1,4890	1,4824
0,5160	1,4703	1,4639	0,4350	-	1,4298	0,5041	1,5070	1,5000
0,6158	1,49815	1,49125	0,5171	1,4487	1,4432	0,6071	1,5261	1,5190
0,7070	1,5260	1,5193	0,6294	1,4643	1,45785	0,7050	1,5460	1,5387
0,8053	1,5586	1,55135	0,7103	1,4739	-	0,8061	1,5702	1,5629
0,9270	1,6065	1,5929	0,7111	-	1,4679	0,9090	1,5979	1,5910
1,000	1,62746	1,6195	0,8067	1,4844	1,4794	1,000	1,62746	1,6195
			0,9036	1,4958	1,4902			
			1,000	1,50577	1,50025			
hexane-heptane			hexane-cyclohexane			CCl ₄ -CH ₃ COOC ₂ H ₅		
f. hexane	20 n _D	30 n _D	f. hexane	20 n _D	f. acétate	20 n _D		
0	1,38755	1,38755	0	1,42628	0	1,46050		
0,11595	1,3862	1,3862	0,1102	1,41918	0,11255	1,45071		
0,2569	1,38458	1,38458	0,2540	1,41075	0,2393	1,43888		
0,3811	1,38307	1,38307	0,37985	1,40389	0,3644	1,42726		
0,5098	1,38155	1,38155	0,51365	1,39687	0,4949	1,41578		
0,6384	1,37995	1,37995	0,6430	1,39064	0,6137	1,40539		
0,7660	1,37829	1,37829	0,7608	1,38527	0,7496	1,39338		
0,8375	1,37724	1,37724	0,8310	1,38219	0,8207	1,38719		
1,000	1,37501	1,37501	1,000	1,37501	1,000	1,3723		

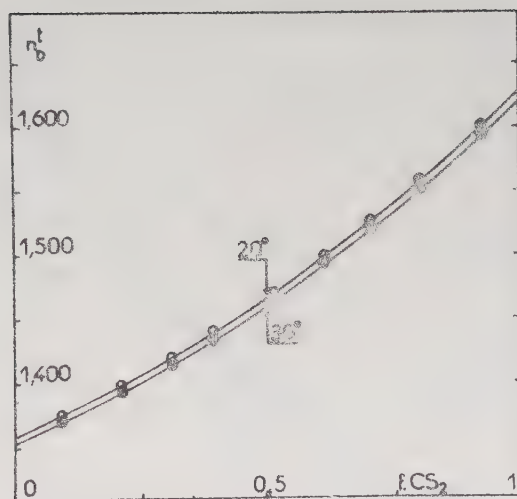


Figure 21.

Indices de réfraction à 20° et 30° C
du système acétone - sulfure de carbone.

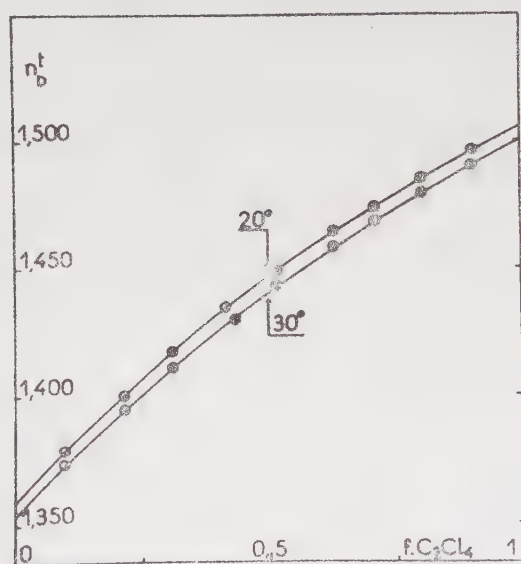


Figure 22.

Indices de réfraction à 20° et 30°C du
système acétone - tétrachloréthylène .

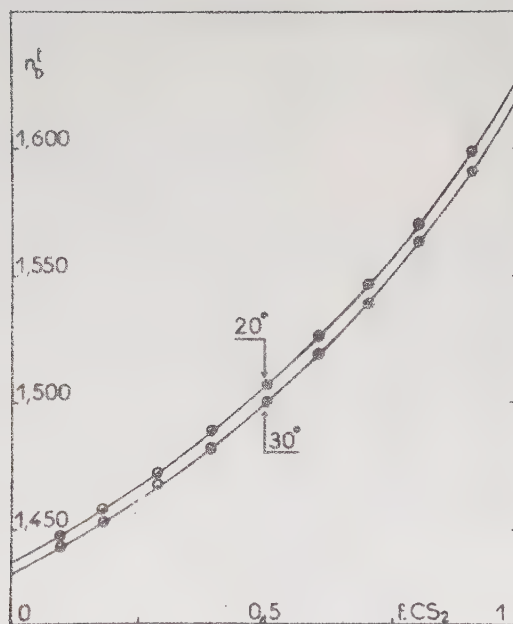


Figure 23.

Indices de réfraction à 20° et 30°C du système cyclopentanone - sulfure de carbone.

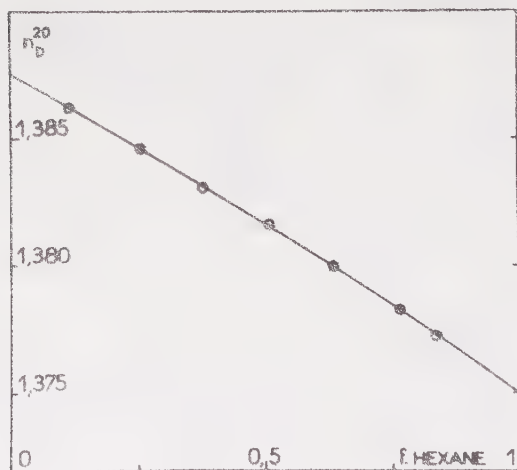


Figure 24.

Indice de réfraction à 20°C du système hexane-heptane.

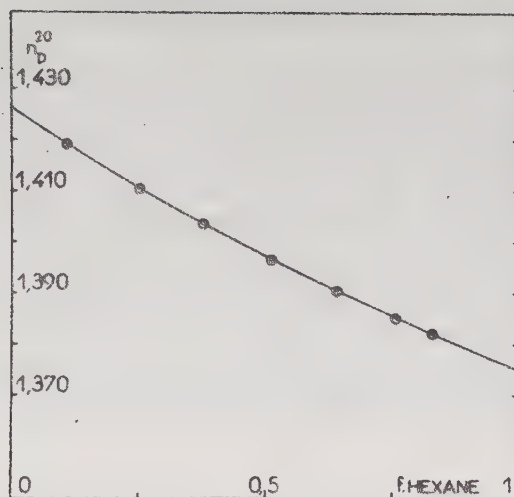


Figure 25.

Indice de réfraction à 20°C du système
hexane-cyclohexane.

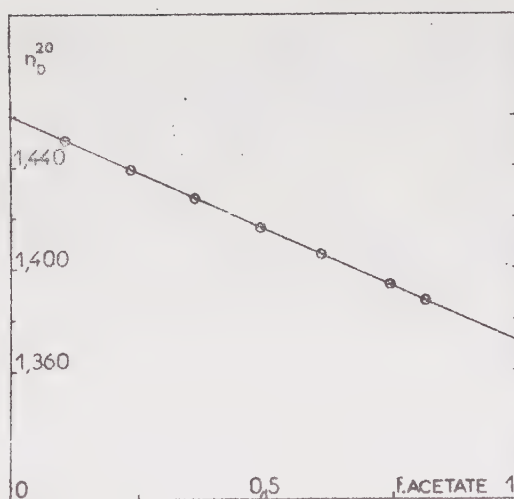


Figure 26.

Indice de réfraction à 20°C du système
acétate d'éthyle - tétrachlorure de carbone.

2. - REFRACTOMETRE.

Nous avons effectué nos mesures au moyen d'un réfractomètre "à immersion" fabriqué par CARL ZEISS (Iéna), qui présente la particularité de répartir sur 10 "thermoprismes" (prismes thermostatés) l'intervalle d'indices 1,3254 à 1,6770. La source lumineuse était une lampe à vapeur de sodium. La température de thermostatisation des prismes était lue sur un thermomètre au dixième de degré livré avec certificat d'étalonnage. L'erreur relative de la mesure $\Delta n/n$ ne dépassait pas $2 \cdot 10^{-5}$. Bien que peu de liquide suffise pour faire une mesure, nous avons cependant préparé, comme pour les densités, 40 ml. de mélange pour limiter l'erreur sur la concentration et celle due à la volatilité des produits.

3. - RESULTATS.

Le tableau VII présente les indices mesurés n_D^{20} et n_D^{30} des systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 , et n_D^{20} des systèmes hexane-heptane, hexane-cyclohexane, acétate d'éthyle- CCl_4 . Les valeurs obtenues à 20°C pour le système acétone- CS_2 sont en accord avec celles de TERRA (6).

Les figures 21, 22, 23, 24, 25 et 26 reproduisent les variations de l'indice de réfraction en fonction de la concentration, (respectivement pour les systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 , hexane-heptane, hexane-cyclohexane et CCl_4 -acétate d'éthyle). Compte tenu de la volatilité des produits, nous estimons la précision de nos mesures à $\pm 0,0001$. On remarquera que les trois premiers systèmes présentent, dans leurs variations, une courbure plus accusée que celle des trois autres.

CHAPITRE V.

CONSTANTE DIELECTRIQUE.

Nous avons déterminé, en fonction de la concentration, les constantes diélectriques à 20° et 30°C des systèmes acétone-sulfure de carbone, acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone, et, à 20°C, des systèmes hexane-heptane, hexane-cyclohexane et acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone. Les seules données que nous fournissait la littérature étaient celles de JOERGES et NIKURADSE (26) pour le système acétone-CS₂ à 20°C ainsi que les déterminations partielles de KRCHMA et WILLIAMS (27) à 25°C pour le système acétate d'éthyle-CCl₄.

1. - APPAREILLAGE.

1. 1. - Appareils.

Le multidécamètre D K 06 et le dipolmètre DM 01 construits par la Wissenschaftlich Technische Werkstätten permettent de mesurer la constante diélectrique des liquides par la méthode des "battements hétérodynes". Dans chaque appareil, le signal d'un oscillateur à fréquence fixe est confronté dans une lampe spéciale au signal d'un oscillateur ayant en parallèle dans son circuit la cellule et un condensateur variable de précision. Les battements sont observés à l'aide d'un tube de Braun. La mesure consiste à régler le condensateur variable pour ramener la fréquence du second oscillateur à celle du premier (absence de battements). Le dipolmètre opère à la fréquence fixe de 2 M Hz tandis que sur le multidécamètre la fréquence peut être choisie entre 0,1 et 12 M Hz. Le dipolmètre qui est plus précis que le multidécamètre est autothermostaté. A titre de précaution supplémentaire

nous avons intercalé un régulateur de tension entre les appareils et le réseau d'alimentation.

1. 2. - Cellules et thermostatisation.

Les cellules de mesure (M F L 1/S pour $1 \leq \epsilon \leq 7$ et M F L 2/S pour $7 \leq \epsilon \leq 20$) sont des condensateurs métalliques cylindriques à armatures coaxiales et garde électrostatique, de 10 ml. de contenance. En utilisant un thermostat à eau, réglé à $+ 0,02^\circ\text{C}$ près, nous avons pu maintenir une température de $20,0^\circ\text{C}$ ou $30,0^\circ\text{C}$ à l'intérieur des cellules.

2. - MODE OPERATOIRE.

2. 1. - Principe des mesures.

. Sur les deux appareils, le nombre de graduations du condensateur variable est proportionnel à la capacité de la cellule donc à la constante diélectrique de son contenu. On peut étalonner chaque appareil soit en capacité, soit directement en constante diélectrique. C'est ce deuxième étalonnage que nous avons choisi. Pour chaque cellule, à l'aide de produits étalons de constantes diélectriques ϵ_t connues, on détermine, à la température t envisagée, la pente k_t et l'ordonnée à l'origine ϵ_t^0 de la droite :

$$\epsilon_t = k_t n + \epsilon_t^0$$

où n est le nombre de divisions. Inversement, connaissant k_t et ϵ_t^0 on peut déterminer une constante diélectrique inconnue ϵ_t .

. Les appareils sont très sensibles. Leur précision, pour des mesures absolues de la constante diélectrique, dépend évidemment de la manière dont on les étalonne (principalement de la confiance que l'on a sur la constante diélectrique des corps étalons et sur leur pureté). Si, par exemple, on pratique un étalonnage de haute qualité, la précision est de l'ordre de 10^{-5} pour le dipolmètre. Néanmoins, les valeurs relatives qu'on peut obtenir en ne tenant compte que du nombre de divisions sans les convertir en constante permettent pour chaque cellule de suivre avec précision les variations de la constante diélectrique.

2. 2. - Etalonnage des appareils.

Nous l'avons fait d'une part en suivant les indications données par le constructeur et d'autre part, en nous reportant aux valeurs de référence de la littérature, en particulier celles du "National Bureau of Standards" (N.B.S.) (28).

2. 2. 1. - Produits d'étalonnage.

La cellule M F L 1/S a été étalonnée à l'aide du cyclohexane, du benzène, de l'éther n-dibutylique et du chlorobenzène ; la cellule M F L 2/S, à l'aide du 1,2 dichloréthane, de l'alcool benzylique, de l'acétone et du propanol-1.

2. 2. 2. - Purification des produits étalons.

Le cyclohexane Merck pour spectroscopie U.V. et le benzène Merck cristallisé pour analyses ont été séchés sur une colonne (30 cm) d'alumine pour chromatographie activée neutre Prolabo (modules AFNOR 18-23) étuvée à 300°C. Les 15 premiers millilitres ont été rejetés.

L'éther n-dibutylique de Th. Schuchardt (Münich) a été rectifié deux fois, puis passé sur alumine activée neutre en rejetant les 15 à 20 premiers millilitres.

Le chlorobenzène a été rectifié deux fois et passé sur alumine activée basique en laissant séjourner quelques temps le liquide et en rejetant les 50 premiers millilitres.

Le 1,2 dichloréthane Merck purissimum a été rectifié et conservé dans un dessiccateur à l'obscurité. Avant usage nous l'avons passé sur un tamis moléculaire (tamis de Linde, type 4 A en grains 1/16).

L'alcool benzylique Merck pour chromatographie a été passé sur alumine neutre ; le propanol 1 Merck pour chromatographie, rectifié en laissant passer une large fraction de tête ; et l'acétone Prolabo R.P. pour analyses, traitée comme indiqué au chapitre III, paragraphe 1.

2. 2. 3. - Valeurs de la constante diélectrique retenues.

Dans le tableau VIII nous avons porté les valeurs de la constante diélectrique à 20 et 30°C des corps purs étalons. Ce sont celles

citées d'une part par le constructeur des appareils et établies d'après une étude critique des valeurs obtenues par les meilleurs auteurs, et d'autre part par le "National Bureau of Standards" (28). Nous comparons en même temps l'indice n_D^{20} de nos produits principalement à celles du Bureau International des Etalons de Bruxelles citées par TIMMERMANS(9).

TABLEAU VIII.

	Valeurs retenues.		n_D^{20} obs.	Indices de référence	
	ϵ_{20}	ϵ_{30}		n_D^{20}	
Cyclohexane	2,023	2,010	1,42634	1,42626	B.I.E.B. (9)
Benzène	2,282	2,264	1,50132	1,50124	"
Ether n-dibutylique	3,083	3,012	1,3990	1,3994	(29)
Chlorobenzène	5,689	5,416	1,52453	1,52478	B.I.E.B. (9)
1,2 dichloréthane	10,65	10,10	1,44511	1,44504	"
Alcool benzylique	13,63	12,64	1,5402	1,54035	(30)
Propanol 1	20,80	19,54	1,38520	1,3853	établie d'après (31) et (32)
Acétone	20,90	19,96	1,3590	1,35907	B.I.E.B. (9)

2. 3. - Mesures proprement dites.

2. 3. 1. - Purification des produits.

Les méthodes de purification ont été décrites antérieurement (Chap. III - paragraphe 1). Le tableau IX compare les valeurs mesurées de la constante diélectrique à 20°C à celles citées par le N. B. S. (28) ou obtenues par d'autres auteurs.

TABLEAU IX.

	Valeurs mesurées	Valeurs de référence	
	ϵ_{20}	ϵ_{20}	
acétone	20,90	$\begin{cases} 19,4 \\ 21,4 \end{cases}$	p. ex. (34)(35)(36)(37)
CS ₂	2,643	2,641	(28)
C ₂ Cl ₄	2,276	-	-
Cyclopentanone	13,60	13,48	(33)
Hexane	1,8893	1,890	(28)
Heptane	1,9246	1,924	"
Cyclohexane	2,0230	2,023	"
CCl ₄	2,2364	2,238	"
Acétate d'éthyle	6,053	6,002	(33)

2. 3. 2. - Mode opératoire.

Comme pour les mesures de densité et d'indice, nous avons préparé pour chaque concentration 40 ml. de mélange dans une verrerie sèche, très propre. Avant leur utilisation les cellules ont été lavées au benzène, à l'acétone et séchées sans insister par un jet d'air comprimé. Après remplissage, pour éviter l'évaporation et le contact à l'air des mélanges, elles étaient fermées hermétiquement par un bouchon en "versilic". La sensibilité des appareils nous a permis de constater qu'au bout d'une dizaine de minutes, l'équilibre de température était atteint.

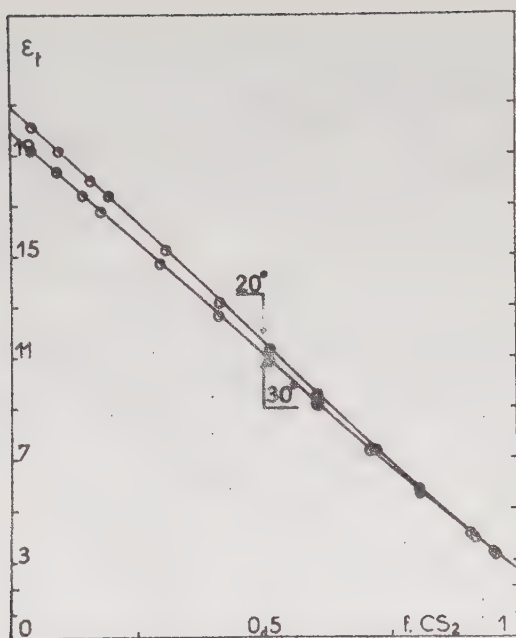


Figure 27.

Variation de la constante diélectrique à 20° et 30°C du système acétone-sulfure de carbone en fonction de la fraction molaire de sulfure de carbone.

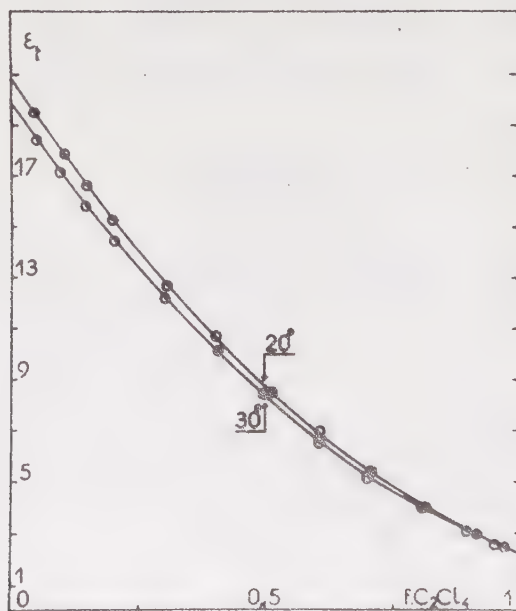


Figure 28.

Variation de la constante diélectrique à 20° et 30°C du système acétone-tétrachloréthylène en fonction de la fraction molaire de tétrachloréthylène.

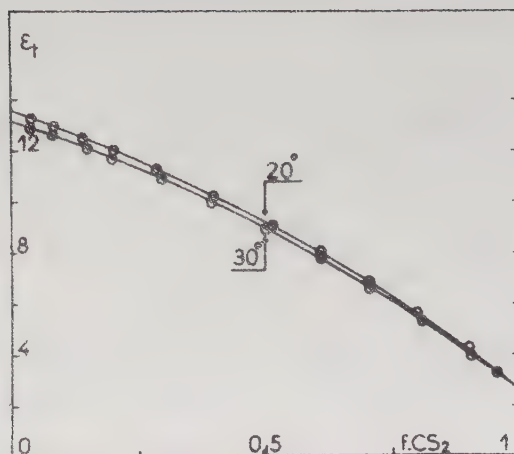


Figure 29.

Variation de la constante diélectrique à 20° et 30°C du système cyclopentanone-sulfure de carbone en fonction de la fraction molaire de sulfure de carbone.

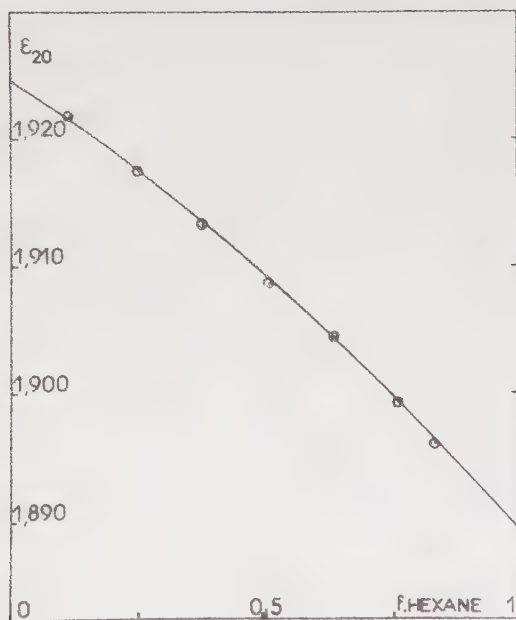


Figure 30.

Variation de la constante diélectrique à 20°C du système hexane-heptane en fonction de la fraction molaire d'hexane.

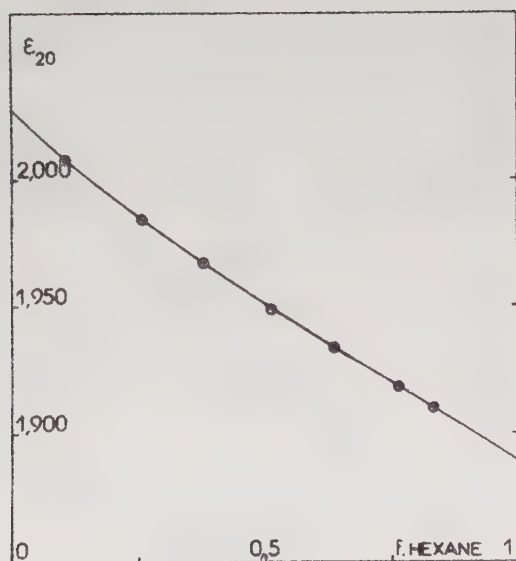


Figure 31.

Variation de la constante diélectrique à 20°C du système hexane-cyclohexane en fonction de la fraction molaire d'hexane.

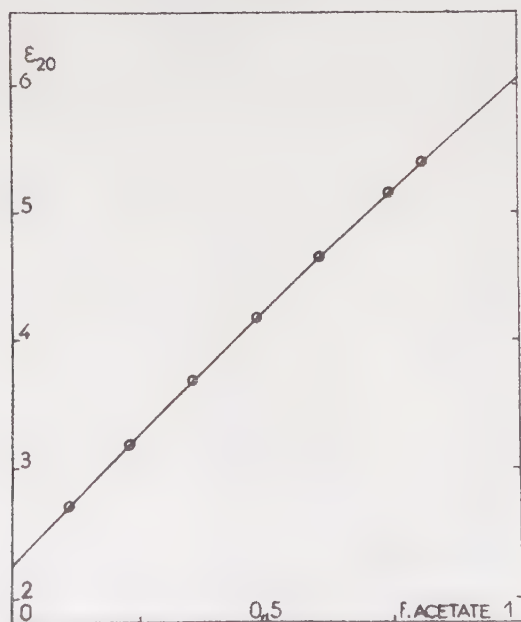


Figure 32.

Variation de la constante diélectrique à 20°C du système acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone en fonction de la fraction molaire d'acétate.

TABLEAU X.

Constantes diélectriques des systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄ et cyclopentanone-CS₂ à 20° et 30°C (f. = fraction molaire).

Acétone - sulfure de carbone				Acétone-tétrachloréthylène				Cyclopentanone-sulfure de carbone			
f. CS ₂	ε 20	f. CS ₂	ε 30	f. C ₂ Cl ₄	ε 20	f. C ₂ Cl ₄	ε 30	f. CS ₂	ε 20	f. CS ₂	ε 30
1	2,643	1	2,619	1	2,276	1	2,264	1	2,643	1	2,619
0,9530	3,391	0,9541	3,308	0,9680	2,559	0,9517	2,621	0,9584	3,363	0,9590	3,286
0,9093	4,097	0,9141	4,043	0,9160	3,0285	0,8971	3,231	0,9030	4,209	0,9077	4,010
0,8078	5,812	0,8106	5,683	0,8156	4,082	0,8099	4,035	0,8027	5,600	0,8102	5,277
0,7255	7,324	0,7137	7,320	0,7084	5,438	0,7056	5,229	0,7081	6,792	0,7088	6,483
0,6080	9,563	0,6086	9,186	0,6068	6,913	0,6057	6,544	0,6126	7,975	0,6155	7,795
0,5150	11,332	0,5155	10,91	0,5121	8,55	0,5000	8,499	0,5166	9,062	0,5056	8,994
0,4154	13,18	0,4135	12,657	0,4022	10,72	0,4073	10,182	0,4019	10,25	0,3965	10,04
0,3102	15,257	0,2988	14,759	0,3085	12,75	0,3051	12,24	0,2901	11,31	0,2977	10,92
0,1971	17,405	0,1837	16,827	0,2005	15,34	0,2064	14,479	0,2040	12,04	0,2004	11,70
0,1608	18,036	0,1473	17,469	0,1490	16,67	0,1503	15,88	0,1442	12,53	0,1516	12,08
0,1009	19,13	0,0963	18,35	0,1042	17,88	0,0969	17,26	0,086	12,97	0,0836	12,57
0,0467	20,11	0,0434	19,26	0,0449	19,56	0,0529	18,47	0,0443	13,28	0,0406	12,88
0	20,90	0	19,96	0	20,90	0	19,96	0	13,60	0	13,17

TABLEAU XI.

Constantes diélectriques des systèmes hexane-heptane, hexane-cyclohexane et Acétate d'éthyle- CCl_4 à 20°C. (f. = fraction molaire) .

Hexane-heptane		Hexane-cyclohexane		$\text{CCl}_4 - \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	
f. hexane	ϵ_{20}	f. hexane	ϵ_{20}	f. acétate	ϵ_{20}
0	1,9246	0	2,0230	0	2,2364
0,1167	1,9218	0,1093	2,0079	0,1147	2,707
0,2537	1,9175	0,2611	1,9844	0,2344	3,184
0,3798	1,9133	0,3834	1,9672	0,3582	3,678
0,5095	1,9086	0,5161	1,9490	0,4866	4,171
0,6376	1,9044	0,6402	1,9337	0,6123	4,647
0,7623	1,8992	0,7681	1,9184	0,7477	5,148
0,8331	1,8961	0,8366	1,9100	0,8131	5,387
1	1,8893	1	1,8893	1	6,053

3. - RESULTATS.

Dans les tableaux X et XI sont présentées les constantes diélectriques des systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , et cyclopentanone - CS_2 à 20° et 30°C et des systèmes hexane-heptane, hexane-cyclohexane, et acétate d'éthyle- CCl_4 à 20°C.

Ce sont les valeurs obtenues avec le dipolmètre. l'erreur relative estimée est d'environ 4 à $5 \cdot 10^{-4}$. Le multidécamètre nous a permis de vérifier que la constante diélectrique de ces systèmes ne variait pas avec la fréquence entre 0,1 et 12 M Hz. Les figures 27, 28, 29, 30, 31, et 32 montrent la variation de la constante en fonction de la concentration respectivement pour les systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 , hexane-heptane, hexane-cyclohexane et acétate d'éthyle- CCl_4 .

CHAPITRE VI

REFRACTION MOLAIRE

et

POLARISATION DIELECTRIQUE.

En nous servant des résultats obtenus dans les trois précédents chapitres, nous avons calculé la réfraction molaire pour la raie D et la polarisation diélectrique des systèmes considérés, selon les formules classiques :

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d}$$
$$\text{et } P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d}$$

où f_i est la fraction molaire du composé de masse moléculaire M_i et d la masse spécifique du mélange à la température considérée.

La réfraction molaire a été calculée pour les mêmes concentrations que celles des indices de réfraction, et la polarisation diélectrique pour les mêmes concentrations que les constantes diélectriques. Les densités correspondant à ces concentrations ont été obtenues par interpolation pratiquée sur les courbes de variation.

Nous estimons à environ 0,1-0,2 % l'imprécision sur les valeurs calculées de la réfraction et de la polarisation. Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux XII, XIII, XIV et représentés graphiquement sur les figures 33 et 34.

TABLEAU XII.

Polarisation diélectrique à 20° et 30°C en fonction de la composition des systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄ et cyclopentanone - CS₂. (f. = fraction molaire).

Acétone - sulfure de carbone				Acétone - tétrachloréthylène				Cyclopentanone + sulfure de carbone			
f. CS ₂	P ₂₀ cm ³	f. CS ₂	P ₃₀ cm ³	f. C ₂ Cl ₄	P ₂₀ cm ³	f. C ₂ Cl ₄	P ₃₀ cm ³	f. CS ₂	P ₂₀ cm ³	f. CS ₂	P ₃₀ cm ³
1	21,33	1	21,38	1	30,50	1	30,60	1	21,33	1	21,38
0,9530	27,13	0,9541	26,86	0,9680	34,59	0,9517	35,77	0,9584	27,13	0,9590	26,97
0,9093	31,40	0,9141	31,43	0,9160	40,29	0,8971	42,86	0,9030	32,72	0,9077	32,06
0,8078	39,06	0,8106	39,16	0,8156	49,15	0,8099	49,23	0,8027	40,10	0,8102	39,31
0,7255	43,97	0,7137	44,62	0,7084	56,04	0,7056	55,53	0,7081	45,51	0,7088	45,20
0,6080	49,57	0,6086	49,31	0,6068	60,41	0,6057	59,73	0,6126	50,27	0,6155	50,41
0,5150	52,48	0,5155	52,78	0,5121	63,03	0,5000	63,57	0,5166	54,39	0,5056	55,06
0,4154	55,44	0,4135	55,75	0,4022	65,07	0,4073	65,03	0,4019	58,75	0,3965	59,18
0,3102	58,16	0,2988	58,82	0,3085	65,65	0,3051	65,87	0,2901	62,64	0,2977	62,64
0,1971	60,52	0,1837	61,30	0,2005	65,43	0,2064	65,90	0,2040	65,45	0,2004	65,90
0,1608	61,22	0,1473	61,90	0,1490	65,09	0,1503	65,62	0,1442	67,32	0,1516	67,40
0,1009	62,22	0,0963	62,88	0,1042	64,80	0,0969	65,14	0,0860	69,06	0,0836	69,43
0,0467	63,11	0,0434	63,79	0,0449	64,09	0,0529	64,87	0,0443	70,31	0,0406	70,72
0	63,875	0	64,37	0	63,875	0	64,37	0	71,62	0	71,86

TABLEAU XIII.

Réfraction molaire pour la raie D à 20° et 30°C, en fonction de la composition, des systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄ et cyclopentanone - CS₂.
(f. = fraction molaire).

Acétone - CS ₂			Acétone - tétrachloréthylène			
f. CS ₂	R ₂₀ cm ³	R ₃₀ cm ³	f. C ₂ Cl ₄	R ₂₀ cm ³	f. C ₂ Cl ₄	R ₃₀ cm ³
0	16,18	16,21	0	16,18	0	16,21
0,0945	16,63	16,69	0,0960	17,54	0,0960	17,56
0,2116	17,28	17,29	0,2136	19,28	0,2136	19,34
0,3116	17,81	17,86	0,3121	20,77	0,3121	20,74
0,3949	18,26	18,28	0,4157	22,78	0,4350	22,49
0,5160	18,91	18,97	0,5171	23,70	0,5171	23,73
0,6158	19,45	19,50	0,6294	25,27	0,6294	25,28
0,7070	19,95	19,99	0,7103	26,41	0,7111	26,44
0,8053	20,48	20,52	0,8067	27,72	0,8067	27,74
0,9270	21,09	21,11	0,9036	29,08	0,9036	29,10
1	21,38	21,42	1	30,33	1	30,38

Cyclopentanone - CS ₂		
f. CS ₂	R ₂₀ cm ³	R ₃₀ cm ³
0	23,23	23,27
0,0965	23,07	23,09
0,1790	22,89	22,94
0,2892	22,67	22,72
0,3945	22,52	22,51
0,5041	22,32	22,29
0,6071	22,10	22,11
0,7050	21,90	21,90
0,8061	21,73	21,75
0,9090	21,53	21,61
1	21,38	21,42

TABLEAU XIV.

Réfraction molaire pour la raie D et Polarisation diélectrique à 20°C, en fonction de la composition, des systèmes hexane-heptane, hexane-cyclohexane et acétate d'éthyle- CCl_4 (f. = fraction molaire).

Hexane - heptane					Hexane-cyclohexane				
f. hexane	P_{20} cm ³	f. hexane	P_{20} cm ³	f. hexane	f. hexane	P_{20} cm ³	f. hexane	P_{20} cm ³	P_{20} cm ³
0	34,55	0	34,52	0	0	27,71	0	27,49	
0,11595	34,00	0,1167	34,01	0,1102	0,1102	27,94	0,1093	27,81	
0,2569	33,36	0,2537	33,39	0,2540	0,2540	28,26	0,2611	28,19	
0,3811	32,79	0,3799	32,81	0,37985	0,37985	28,54	0,3834	28,48	
0,5098	32,19	0,5095	32,16	0,51365	0,51365	28,82	0,5161	28,79	
0,6384	31,59	0,6376	31,59	0,6430	0,6430	29,11	0,6402	29,10	
0,7660	30,99	0,7623	30,98	0,7608	0,7608	29,355	0,7681	29,37	
0,8375	30,64	0,8331	30,64	0,8310	0,8310	29,49	0,83665	29,51	
1	29,93	1	29,92	1	1	29,93	1	29,92	

Acétate d'éthyle - CCl_4				
f. acétate	P_{20} cm ³	f. acétate	P_{20} cm ³	P_{20} cm ³
0	26,45	0	0	28,19
0,11255	26,03	0,1147	0,1147	35,04
0,2393	25,47	0,2344	0,2344	40,755
0,3644	24,90	0,3582	0,3582	45,65
0,4949	24,34	0,4866	0,4866	49,855
0,6137	23,84	0,6123	0,6123	53,36
0,7496	23,30	0,7477	0,7477	56,56
0,8207	22,975	0,8131	0,8131	57,995
1	22,25	1	1	61,23

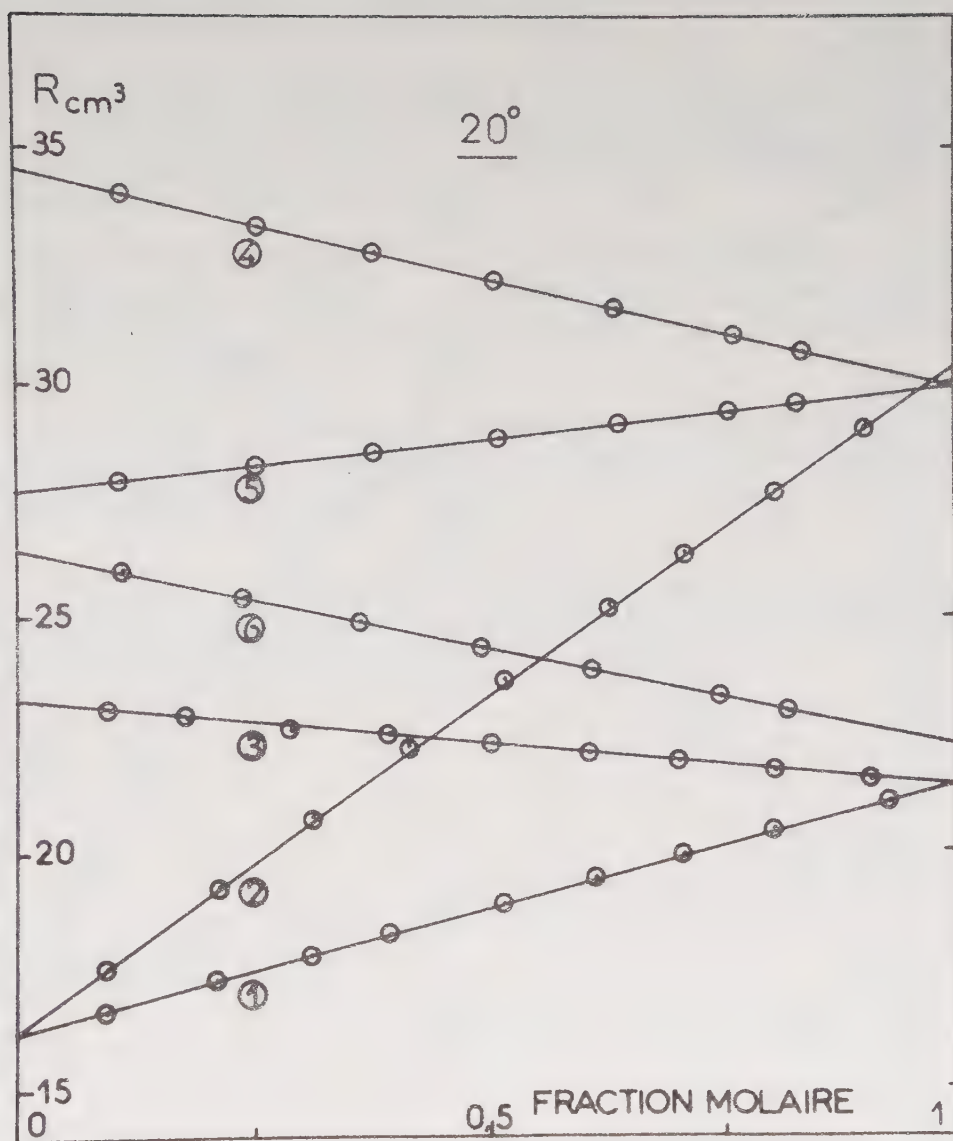


Figure 33.

Réfraction molaire pour la raie D à 20°C en fonction de la composition des systèmes :

1. - Acétone- CS_2 ; 2. - Acétone- C_2Cl_4 ; 3. - Cyclopentanone- CS_2 ; 4. - Hexane-heptane ; 5. - Hexane-cyclohexane ; 6. - Acétate d'éthyle- CCl_4 . (Concentration en fraction molaire de CS_2 , C_2Cl_4 , CS_2 , hexane, hexane, et acétate.).

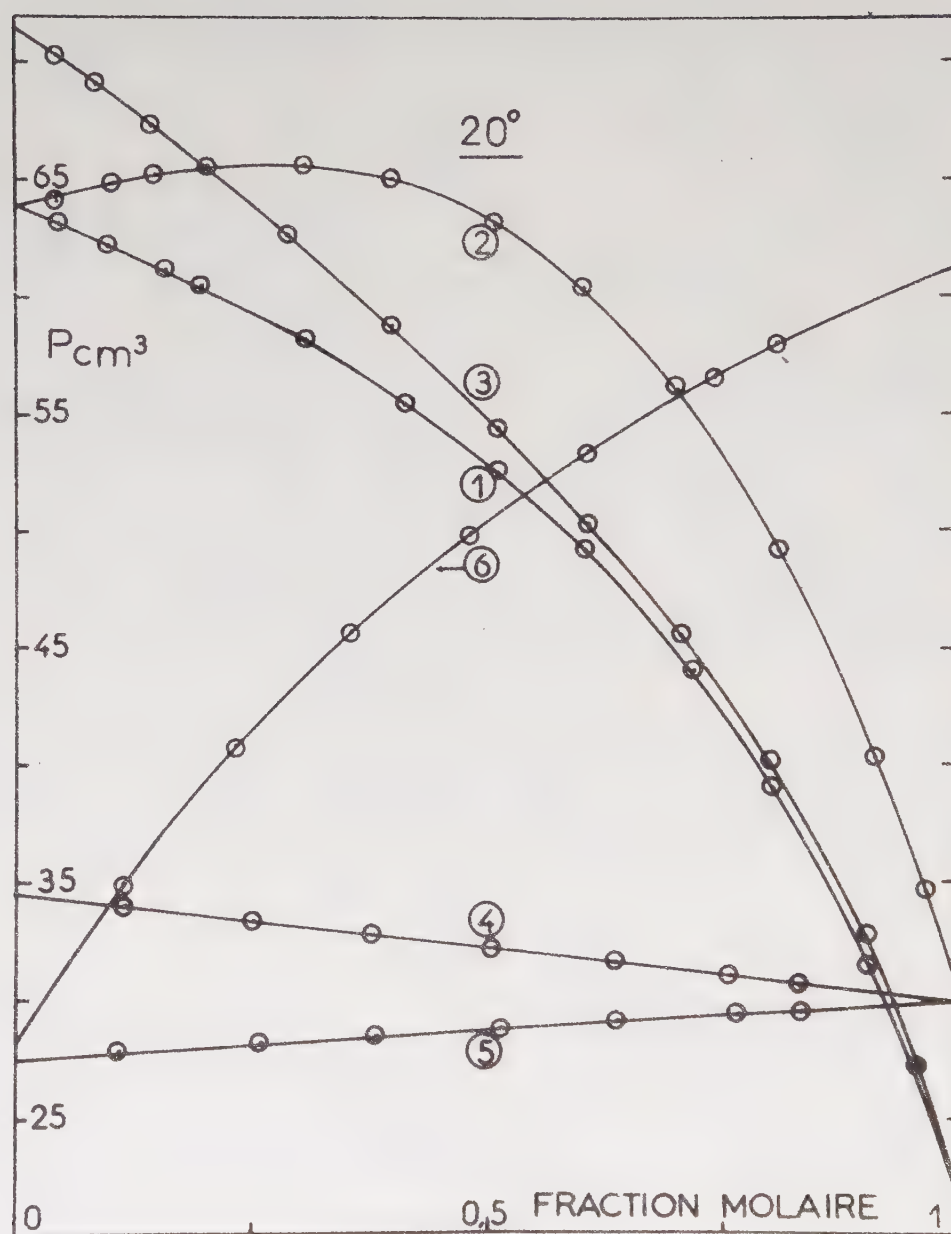


Figure 34.

Polarisation diélectrique à 20°C en fonction de la composition des systèmes :

1. - Acétone- CS_2 ; 2. - Acétone- C_2Cl_4 ; 3. - Cyclopentanone- CS_2 ; 4. - Hexane-heptane ; 5. - Hexane-cyclohexane ; 6. - Acétate d'éthyle- CCl_4 . (concentration en fonction molaire de CS_2 , C_2Cl_4 , CS_2 , hexane, hexane et acétate.).

Il est intéressant de vérifier que :

1°/ pour les mélanges de composés non polaires comme hexane-heptane , hexane-cyclohexane , la réfraction molaire et la polarisation diélectrique varient linéairement en fonction de la concentration et que ces deux quantités sont sensiblement égales;

2°/ pour les mélanges de composés polaires et de composés non polaires comme acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 et acétate d'éthyle- CCl_4 la polarisation diélectrique est très différente de la réfraction molaire;

3°/ pour ces mélanges la réfraction molaire est une droite, ce qui est remarquable si l'on considère que l'indice et la densité ne varient pas linéairement, alors que la polarisation ne l'est pas, ce qui se conçoit mieux ;

4°/ Enfin, les valeurs de la réfraction et de la polarisation varient extrêmement peu avec la température (systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 et cyclopentanone- CS_2 à 20° et 30°C).

DEUXIEME PARTIE.

CHAPITRE I.

Nous rappelons brièvement dans ce chapitre la définition thermodynamique de la solution binaire idéale, en nous inspirant largement des ouvrages classiques (38)(39)(40)(41)(42).

1. - DEFINITION GENERALE DE LA SOLUTION IDEALE.

Selon LEWIS, dans une solution idéale la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire pour toutes les concentrations, à toutes les températures et à toutes les pressions.

Deux corollaires découlent de cette définition :

a) à température et à pression constantes le volume de la solution est la somme des volumes des constituants ;

b) la solution idéale se forme à partir de ses constituants sans absorption ou dégagement de chaleur (variation d'enthalpie nulle).

La variation d'énergie libre de GIBBS du système des n constituants considérés avant et après leur mise en solution s'écrit, pour un système idéal :

$$\Delta F = RT (x_1 \ln x_1 + \dots + x_n \ln x_n)$$

et la variation d'entropie ,

$$\Delta S = - \frac{\Delta F}{T} = - R (x_1 \ln x_1 + \dots + x_n \ln x_n)$$

2. - LOI DE RAOULT. EQUILIBRE LIQUIDE- VAPEUR DU SYSTEME BINAIRE IDEAL.

Si l'on considère l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse d'un système idéal, la fugacité de chaque constituant est alors identique dans les deux phases et ainsi la fugacité d'un constituant pris dans sa phase gazeuse doit être proportionnelle à la concentration de ce constituant dans la phase liquide. Dans le cas des faibles pressions, les fugacités peuvent être remplacées par les pressions partielles ; ainsi, la pression de vapeur d'un constituant d'une solution idéale est proportionnelle à la concentration de ce constituant dans la phase liquide. C'est la loi de Raoult étendue à toutes les concentrations.

Si le système renferme deux constituants, la loi de Raoult s'exprime par l'allure bien connue des diagrammes dessinés sur la figure 35 (35 a : diagramme des pressions partielles P_1 et P_2 et de la pression totale P ; 35 b : variation de la composition de la phase gazeuse en fonction de la composition de la phase liquide ; 35 c : variation de la pression totale en fonction de la composition de la phase liquide et de la phase gazeuse ; 35 d : diagramme d'ébullition-rosée à pression constante).

3. - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU SYSTEME BINAIRE IDEAL.

La théorie cinétique permet de déduire la loi de Raoult si l'on admet, pour un mélange de deux espèces moléculaires A et B de forme semblable (sphérique), que les interactions entre les molécules de chaque espèce et celles entre les molécules A et B sont les mêmes. La thermodynamique donne une définition du système idéal mais ne traite pratiquement pas de l'idéalité pour les propriétés autres que la pression de vapeur, les chaleurs spécifiques, la densité, l'enthalpie et l'entropie.

Aussi est-on porté en général à admettre, d'une manière plus ou moins intuitive, que les propriétés de chaque constituant d'un système binaire idéal doivent être additives. Si X représente la propriété considérée et si X_1 et X_2 sont les valeurs de cette propriété pour les composés purs, on doit avoir :

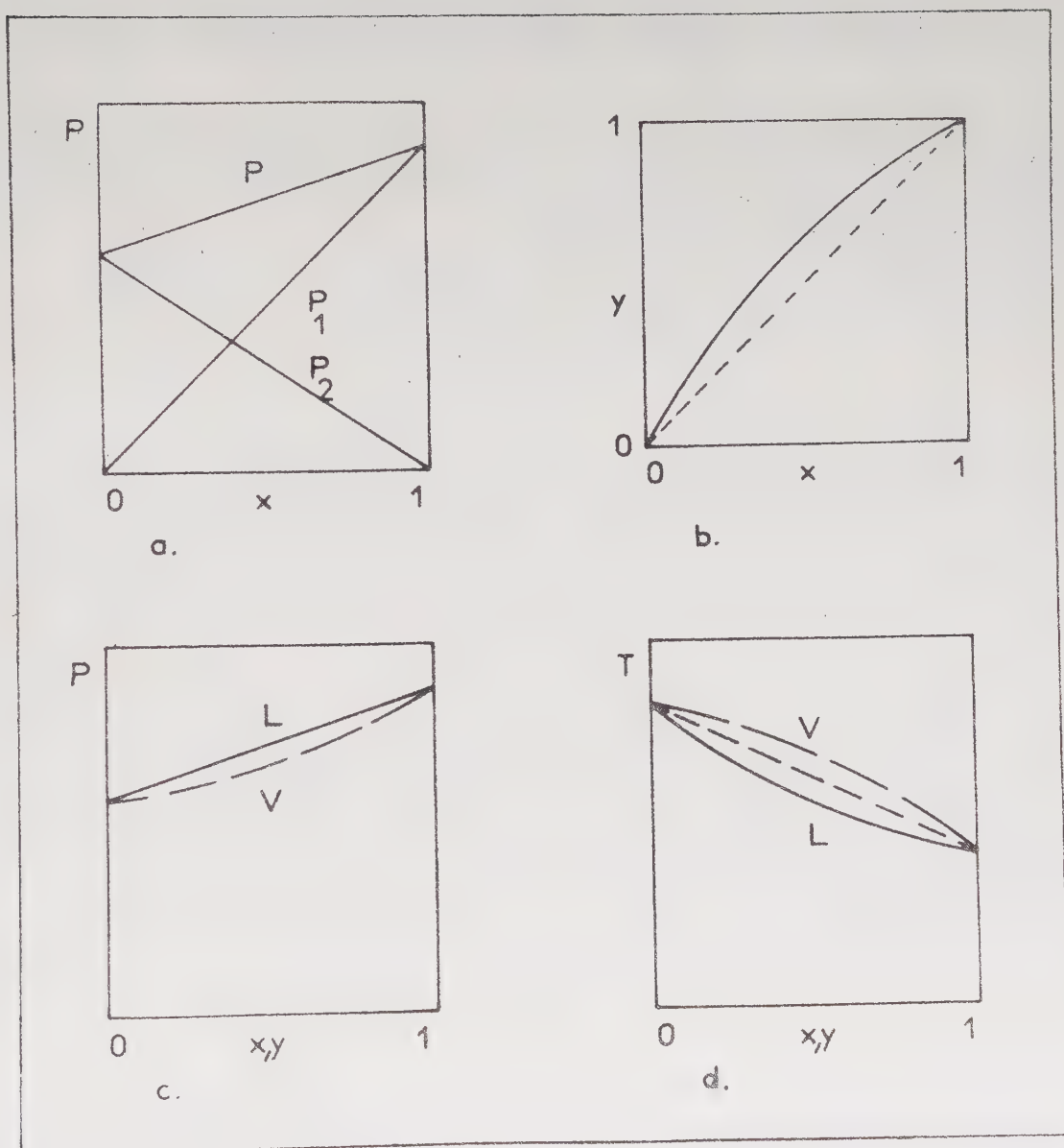


Figure 35.

Equilibre liquide-vapeur du système binaire idéal.

$$X = x_1 X_1 + x_2 X_2 = x_1 (X_1 - X_2) + X_2$$

(x_1 et x_2 : fractions molaires respectives des constituants 1 et 2).

Dans les deux prochains chapitres, l'examen que nous ferons des propriétés d'un nombre important de mélanges binaires fera ressortir que le système idéal vis-à-vis de toutes ses propriétés est en fait très rare, comme on peut logiquement le prévoir.

CHAPITRE II.

DONNEES EXPERIMENTALES SUR QUELQUES SYSTEMES BINAIRES.

Le tableau XV (en dépliant) groupe, pour un certain nombre de systèmes binaires liquides, les écarts par rapport à l'idéalité relatifs à cinq propriétés mesurées en fonction de la concentration.

1. - CLASSIFICATION.

La classification de ces systèmes est établie d'après l'écart à la loi de Raoult. Les systèmes idéaux, pour lesquels l'écart $\Delta P/P_i$ des pressions partielles ou de la pression totale par rapport à la pression idéale P_i est nul aux erreurs expérimentales près, occupent la première place. Suivent quelques systèmes moins idéaux pour lesquels l'écart $\Delta P/P_i$ est de quelques pourcents au maximum. Nous avons mentionné aussi quelques systèmes dont le diagramme d'ébullition-rosée présente l'allure idéale de la figure 35 d, mais pour lesquels on manque de données sur les pressions.

Le reste du tableau comprend des systèmes franchement non idéaux: systèmes non idéaux sans azéotrope manifestant un écart important de la pression totale ou dont le diagramme d'ébullition-rosée s'écarte notablement du diagramme idéal; systèmes avec azéotrope positif; enfin, systèmes avec azéotrope négatif.

2. - PROPRIETES ETUDIEES.

Les propriétés étudiées, outre l'équilibre liquide-vapeur, sont : l'enthalpie d'excès, la densité, l'indice de réfraction pour la raie D du sodium, et la constante diélectrique. La température de mesure varie en général de 15° à 30°C, la majeure partie des propriétés ayant été obtenues à 20° ou 25°C (d_4^t et n_D^t). Le fait que les températures de mesure soient différentes n'est pas préjudiciable à la comparaison des divers systèmes entre eux, car les écarts à l'idéalité varient en général peu avec la température, sauf peut-être pour les chaleurs de mélange où l'action de la température est plus sensible.

D'autres propriétés comme la viscosité, la tension superficielle, la susceptibilité magnétique ou la chaleur spécifique à pression constante, auraient pu figurer également dans le tableau. Si nous nous sommes abstenu de les considérer, c'est parcequ'elles ont été beaucoup plus rarement étudiées que la densité, l'indice ou la constante diélectrique. Leur détermination étant en général plus délicate, les valeurs trouvées dans la littérature sont souvent entachées d'imprécision et manquent de concordance d'un auteur à l'autre.

3. - SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES.

La majeure partie des données expérimentales exploitées dans le tableau XV et dans les tableaux des chapitres ultérieurs ont été extraits des deux Ouvrages suivants :

- J. TIMMERMANS, "The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in concentrated Solutions". Interscience Publishers New-York, Londres 1959 - 1960.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Zahlenwerte und Funktionen Aus : Physik-Chemie - Astronomie-Geophysik und Technik". - Vol. II : Eigenschaften der Materie in ihren aggregatzuständen 2° Partie : Gleichgewichte ausser Schmelzgleichgewichten. Berlin - Göttingen - Heidelberg. Springer Verlag - 6° Ed. 1960.

Dans les pages suivant le tableau, on trouvera les références aux auteurs. Nous n'avons évidemment pas cité pour telle propriété de tel système tous les auteurs qui l'ont étudiée. En nous reportant chaque fois qu'il nous a semblé nécessaire aux articles eux-mêmes, et par un sens du recoupement s'acquérant facilement, nous pensons néanmoins avoir choisi parmi les données examinées celles présentant la meilleure vraisemblance.

4. - REMARQUES SUR LA PRESENTATION DU TABLEAU.

Dans un but évident d'uniformisation, les concentrations des systèmes qui n'étaient pas exprimées en fractions molaires ont été ramenées à ce mode d'expression de la concentration, le plus significatif du point de vue de la thermodynamique.

4. 1. - Les chaleurs de mélange ont été exprimées en calories par mole de mélange (cal/m.m.). Les concentrations en poids % trouvées dans la littérature ont donc été transformées en fractions molaires f_1 et f_2 des deux constituants, et les chaleurs trouvées en cal/g. ont été multipliées par $f_1 M_1 + f_2 M_2$ pour les obtenir en cal/m.m. (M_1 et M_2 = masses moléculaires). Nous avons ainsi pu tracer les courbes d'enthalpie d'excès (chaleurs de mélange changées de signe) exprimées avec cette unité, en fonction de la concentration exprimée en fraction molaire et déterminer les maxima ou les minima indiqués. Ces courbes ont presque toutes la forme d'un U et la chaleur extrême apparaît en général pour des fractions molaires proches de 0,5.

4. 2. - Pour chacune des autres propriétés étudiées (d , n_D , ε), nous avons tracé la courbe de variation en fonction de la composition en fraction molaire. Suivant la forme de cette courbe, nous avons adopté les symboles utilisés par DECROOCQ (43) :

m pour une courbe en dessous de la droite idéale joignant les valeurs mesurées pour les constituants purs ;

M pour une courbe en dessus ;

L pour une courbe confondue avec la droite idéale.

Pour les systèmes figurant dans ce tableau, les courbes de variation se sont montrées toutes assez régulières dans leur forme et, en majorité, ne présentaient pas d'extremum.

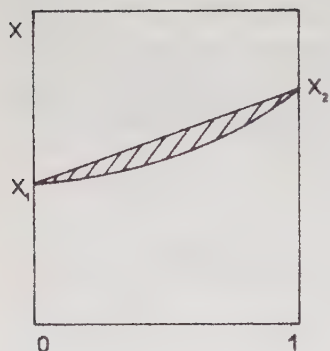


Figure 36.

Nous avons déterminé graphiquement l'écart relatif maximum $(\Delta X/X_{id,m})$ pour chaque propriété (X : valeur de la propriété, X_{id} : valeur idéale, $\Delta X = X - X_{id}$: écart absolu à la concentration où l'écart relatif est maximum). Nous avons cherché à l'aide d'une règle graduée et dans le sens des ordonnées décroissantes le point où l'écart absolu par rapport à la droite idéale est maximum. A partir de ce point, nous procédions, par calcul de l'écart relatif en différents points toujours orientés vers les ordonnées décroissantes, à la localisation de cet écart relatif maximum.

D'autre part, nous avons pensé avoir une vision plus globale de l'écart par rapport à l'idéalité, en mesurant au planimètre la surface ΔS comprise entre la droite idéale et la courbe de variation, et en calculant le rapport $\Delta S/S$ de cette surface à la surface S limitée par la droite idéale, les parallèles $f = 0$ et $f = 1$ et l'axe des concentrations (Fig. 36). Si X est la propriété envisagée ($X = X_1$ et $X = X_2$ respectivement pour les composés purs 1 et 2) et si f_1 est la fraction molaire du composé 1, l'écart global ainsi mesuré s'écrit :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\left| \int_0^1 X \, df_1 - \int_0^1 (f_1 (X_1 - X_2) + X_2) \, df_1 \right|}{\int_0^1 (f_1 (X_1 - X_2) + X_2) \, df_1}$$

L'écart $\frac{\Delta S}{S}$ apparaît plus faible que l'écart relatif maximum ; nous avons estimé que l'écart relatif maximum ne donnait pas une indication suffisante sur la largeur du fuseau compris entre la courbe et la droite "idéale". L'écart $\Delta S/S$ donne une idée de cette largeur. C'est une manière globale, d'ailleurs non exclusive, de mesurer la déviation à l'additivité et de ne pas exagérer celle-ci d'une façon aussi importante que ne le fait l'écart relatif maximum. Ainsi, pour les densités des systèmes chloroforme-éthanol et acétone- CCl_4 , ou des systèmes benzène-méthanol et benzène-propanol, nous avons :

	$\frac{100}{\Delta S/S}$	$100(\Delta d/d)_{\max.}$
Chloroforme-éthanol	3,6	5,3
Acétone - CCl ₄	3,2	5,7
Benzène - méthanol	0,7	1,2
Benzène - éthanol	0,6	1,9

Nous estimons avoir ainsi pu recueillir, sur un nombre suffisant de systèmes binaires, des données en nombre suffisant, elles aussi, pour pouvoir tenter de décrire ce qu'un œil qui se veut non averti peut dégager de cette vue d'ensemble.

LEGENDE du TABLEAU XV.

f. c. : forme de la courbe

m courbe en dessous de la droite idéale joignant les valeurs mesurées pour les constituants purs.

M courbe en dessus

L courbe confondue avec la droite idéale.

$(\Delta P/P_i)_{i m}$: écart relatif maximum de la pression de vapeur totale par rapport à la pression idéale.

ΔH cal/mm max. ou min. : valeur maxima ou minima de l'enthalpie d'excès en calories par mole de mélange.

$(\frac{\Delta d}{d})_m$: écart relatif maximum de la courbe de densité par rapport à la droite idéale.

$(\frac{\Delta n}{n})_m$: écart relatif maximum de la courbe de l'indice de réfraction pour la raie D .

$(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon})_m$: écart relatif maximum de la courbe de la constante diélectrique.

$\Delta S/S$: pour chaque propriété, rapport de l'aire limitée par la droite idéale et la courbe de variation, à l'aire limitée par la droite idéale, les parallèles $f = 0$ et $f = 1$ et l'axe des concentrations.

* : courbe de variation présentant un extremum

† : courbe de chaleur de mélange présentant un maximum et un minimum.

(N) : mesure effectuée par nous.

(Les numéros entre parenthèses renvoient à la bibliographie se trouvant dans les pages suivant le tableau).

BIBLIOGRAPHIE du TABLEAU XV.

- (1) H.H. AMER, Ph. d. Publ. 4654, Diss. Stanford Univ. 1952.
- (2) G.C. SCHMIDT, Z. Phys. Chem. 1926 A, 121, 221.
- (3) H. HARMS, Thèse, Würzburg. (1938).
- (4) H.H. AMER, R.R. PAXTON et M. Van WINCKLE 1953, Anal. Chem. 25, 1204.
- (5) D. DECROOCQ, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 127.
- (6) W.D. HILL et M. Van WINCKLE, Ind. Eng. Chem. 1952, 44, 205.
- (7) A.G. DOROSHEVSKI, J. Russian Phys. Chem. Soc. 1911, 43, 46 et 66.
- (8) D. TYRER, J. Chem. Soc. London 1911, 99, 1633 ;
1912, 101, 81.
- (9) D.P. EARP et S. GLASSTON, J. Chem. Soc. London 1935, 1709 et 1720.
- (10) I.J. KRCHMA et J.W. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 1927, 49, 2408.
- (11) M.A. ROSANOFF et C.W. EASLEY, J. Am. Chem. Soc. 1909, 31, 953.
- (12) H. HIROBE, J. Fac. Sci. Tokyo 1925, 1, 155.
- (13) H. DUNKEN, Z. Phys. Chem. 1943, B. 53, 264.
- (14) G. BRIEGLEB, Z. Phys. Chem. 1932, B 16, 249 et 276.
- (15) E. PAHLAVOUNI, Bull. Soc. Chim. Belg. 1927, 36, 533.
- (16) M.L. Mc. GLASHAN, J.E. PRUE et I.E. J. SAINSBURY, Trans. Farad. Soc. 1954, 50, 1284.
- (17) S.J. KAPLAN et Z.D. MONACHOWA, Zur. Obsc. Chim. Ser. A 7, 69, 1937, 2499.
- (18) D.S. ADCOCK et M.L. Mc. GLASHAN, Proc. Roy. Soc. 1954, A 226, 266.
- (19) G.N. VRIENS et E.C. MEDCALF, Ind. Eng. Chem. 1953, 45, 1098.
- (20) W.F. TIMOFFEY, Publ. Polyt. School, Kiev 1905.
- (21) A.P. TOROPOV, J. Gen. Chem. (russian), 1955, 28, (87), 1315.
- (22) N.A. PUSHIN et P. MATAVULJ, Z. phys. Chem. 1932, A 161, 341 ;
" A 162, 415.
- (23) L. JANNELLI et P.G. ORSINI, Gazz. Chim. Ital. 1956, 86, XI, 1104.
- (24) G. BREDIG et R. BAYER, Z. Phys. Chem. 1927, 130, 1.
- (25) J. GRISWOLD et S.Y. WONG, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. n° 3, 1952, 48.
18 Minneapolis, Minnesota.
- (26) E. BOSE, Z. Phys. Chem. 1907, A, 58, 585.
- (27) G. CLIFFORD et J.A. CAMPBELL, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5449.
- (28) J. GRISWOLD et C.B. BUFORD, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2347.
- (29) A.R. MARTIN et A.C. BROWN, Trans. Farad. Soc. 1938, 34, 742.
- (30) C.P. SMYTH et E.W. ENGEL, J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 2646 et 2660.
- (31) A.R. MATHIESON et J.C.J. THYNNE, J. Chem. Soc. London 1956, 3708.
- (32) C.P. SMYTH et E.B. WILSON, J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 1736.
- (33) V. MATHOT, Bull. Soc. Chim. Belg. 1950, 59, 111.

- (34) W. Von HUHNS, *Forschg. Ing. Wesen* 1931, 2, 109 et 129.
(35) F. TODD, *Ind. Eng. Chem.* 1940, 32, 287.
(36) J. CANNING et G.H. CHEESMAN, *J. Chem. Soc. London* 1955, 1230.
(37) V.C.G. TREW et J.F. SPENCER, *Proc. Roy. Soc. London* 1931, 131, A, 209.
(38) A. SCHULZE, *Z. Phys. Chem.* 1921, 97, 388 et 417.
Phys. Z. 1921, 22, 177 et 363.
(39) J.W. WILLIAMS et I.J. KRCHMA, *J. Am. Chem. Soc.* 1927, 49, 1676.
(40) T.R.P. GIBB Jr., J.J. Mc. SHARRY et H.W. KRUSCHWITZ Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 6203.
(41) J.B. AUSTIN et J.M. DAY, *Ing. Eng. Chem. ind. Ed.* 1941, 33, 23.
(42) H. HIROBE, *J. Coll. of Sci. Tokyo* 1908, 25, n° 12.
(43) W. GRAFFUNDER et E. HEYMANN, *Z. Phys.* 1931, 72, 744.
(44) C.O. TONGBERG et F. JOHNSTON, *Ing. Eng. Chem.* 1933, 25, 733.
(45) H. POLTZ, *Z. Phys. Chem.* 1936, B 32, 243.
(46) J.W. WILLIAMS et E.F. CGGS, *J. Am. Chem. Soc.* 1928, 50, 94.
(47) J. HIRSHBERG, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1932, 41, 163.
(48) P. TERRA, Thèse 1956 - LYON.
(49) M. JOERGES et A. NIKURADSE, *Z. Naturf.* 1950, 5 a, 259.
(50) A. NIINI, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* 1940, A 55, n° 8.
(51) G. SCATCHARD, S.E. WOOD et J.M. MOCHEL, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 1957.
(52) R. FRITZWEILER et K.R. DIETRICH, *Beih. Angew. Chem. et Chem. Fabr.* Heft 4, 1937.
(53) G.C. WILLIAMS, S. ROSENBERG et H.A. ROTHENBERG, *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 1273.
(54) B.Y. TEITELBAUM, T.A. GORTALOVA et S.G. GANELINA, *J. Gen. Chem.* (Russian) 1950, 20, 1422.
(55) J.H. LA ROCHELLE et A.A. VERNON, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 3293.
(56) D. TYRER, *J. Chem. Soc. London* 1912, 101, 81 et 1104.
(57) F. VIALA, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1914, 15, 5 ; *Ann. Phys.* 1914, IX, 1, 478.
(58) G.L. et K.S. STAROBINETZ, L.A. RYZHIKOVA, *J. Phys. Chem.* (russian) 1951, 25, 753, 759 et 1186.
(59) N. PERRAKIS, *J. Phys. Chem.* 1925, 22, 280.
(60) E.R. WASHBURN et A. LIGHTBODY, *J. Phys. Chem.* 1930, 34, 2701.
(61) I. BROWN et F. SMITH, *Austral. J. Chem.* 1954, 7, 264 et 269.
(62) Ch. R. FORDYCE et D.R. SIMONSEN, *Ind. Eng. Chem.* 1949, 41, 104.
(63) G. BARR et L.L. BIRCUM SHAW, *Aeron. Research Commun.* 1921, Report n° 746.
(64) T. TOMONARI, *Z. Phys. Chem.* 1936, B.32, 202.
(65) K.C. BACHMAN et E.L. SIMONS, *Ind. Eng. Chem.* 1952, 44, 202.
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 4968.

- (66) G. SCATCHARD et C. L. RAYMOND, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 1278.
(67) E. F. THAYER, J. Phys. Chem. 1899, 3, 36.
(68) A. SCHNEIDER et H. SCHMID, Z. Elektroch. 1942, 48, 627.
(69) J. ZAWIDZKI, Z. Phys. Chem. 1900, 35, 129.
(70) P. N. PAWLOW, Kolloid Z. 1924, 35, 89.
(71) D. L. HAMMICK et L. W. ANDREW, J. Chem. Soc. London 1929, 754.
(72) A. E. KARR, E. G. SCHEIBEL, W. M. BOWES et D. F. OTHMER, Ing.
Eng. Chem. 1951, 43, 961.
(73) C. H. De MINJER, Diss. T. H. Delft 1939.
(74) W. REINDERS et C. H. De MINJER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1947,
66, 573.
(75) J. R. LACHER, J. J. Mac KINLEY et J. D. PARK, J. Am. Chem. Soc.
1948, 70, 2598.
(76) A. E. KARR, W. M. BOWES et E. G. SCHEIBEL, Anal. Chem. 1951, 23,
459.
(77) A. CABRERA et A. MADINAVEITIA, Ann. Soc. Espan. Phys. Chim.
1932, 30, 528.
(78) A. R. MARTIN et B. COLLIE, J. Chem. Soc. London 1932, part. II, 2658.
(79) L. EBERT et H. TSCHAMLER, Monh. Chem. 1949, 80, 473.
(80) J. CANNING et G. H. CHEESMAN, J. Chem. Soc. London 1955, 1230.
(81) J. W. WILLIAMS et I. J. KRCHMA, J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, 1888.
(82) E. MECKE et K. ROSSWOG, Z. Elektrochem. 1956, 60, 1, 52.
(83) E. V. BIRON, J. Russian Phys. Chem. Soc. 1909, 41, 569.
(84) R. KREMANN, F. GUGL et R. MEINGAST, Monatsh. 1914, 35, 1365.
(85) P. E. TAHVONEN, Commentationes 1938, t. 10, n° 2.
(86) I. D. GOTZ, Z. Phys. Chem. 1920, A 94, 181.
(87) J. A. WEHRLE, Phys. Rev. 1931, II, 37, 1135.
(88) L. BUCHKREMER, Thèse 1890 Bonn; Z. phys. Chem. 1890, 6, 161.
(89) K. HIGASI, Sci. Papers Inst. Chem. Phys. Res. Japan 1934, 24, 57.
(90) G. GUGLIELMO, Atti. Accad. - Lincei, V A 1892, 1₁, 294 et 1₂, 210.
(91) F. DOLEZALEK et A. SCHULZE, Z. Phys. Chem. 1913, A 83, 45.
(92) I. E. COOP, Trans. Farad. Soc. 1937, 33, 583.
(93) C. A. OSIPOV et I. K. SHELOMOV, J. Phys. Chem. (russian) 1956, 30, 608.
(94) J. De KOWALSKI et J. De MODZELEWSKI, C. R. A. S. 1901, 133, 33.
(95) R. AMAND, Thèse Bruxelles 1950.
(96) H. SPENGLER, Phys. Zeits. 1941, 42, Jhg n° 718, 134.
(97) P. K. MIGAL et D. P. BELOTSKI, J. Gen. Chem. (russian) 1955, 25, (87),
1908.
(98) A. SCHULZE, Z. Phys. Chem. 1914, A 86, 309.
(99) R. T. FOWLER et S. C. LIM, J. Appl. Chem. 1956, 6, 74.
(100) I. N. BUSHMAKIN et E. D. VOEJKOVA, J. Gen. Chem. (russian) 1949,
19 (81), 1615.

- (101) G. SCATCHARD, S.E. WOOD et J.M. MOCHEL, J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 712.
- (102) I.N. BUSHMAKIN, J. Gen. Chem. (russian) 1951, 21 (83), 1219.
- (103) L. SIEG, J.L. CRUTZEN et W. JOST, Z. Phys. Chem. 1951, A 198, 263
Z. Elektrochem. 1951, 55, 199.
- (104) M.A. ROSANOFF et C.W. EASLEY, Z. Phys. Chem. 1910, A 68, 641.
- (105) I.N. BUSHMAKIN, P.V. LIZLOVA et P. MOLODENKO, J. Appl. Chem. (russian) 1953, 26, 1258, 1268.
- (106) H. TSCHAMLER Monatsh, 1948, 79 : 162, 223, 233, 243, 499, et 508.
- (107) A.E. KORVEZEE, L.H. RUITER et A.L. STUYTS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1953, 72, 462.
- (108) L.H. RUITER, Thèse 1955, Amsterdam.
Rec. Trav. 1955, 74, 1131, 1467 et 1491.
- (109) E.A. COULSON, J.L. HALES et E.F.G. HERINGTON, Trans. Farad. Soc. 1948, 44, 636.
- (110) A.A. VERNON et E.V. KRING, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 1888.
- (111) A.A. VERNON, J. WYMAN et R.A. AVERY, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1422.
- (112) H.A. BEATTY et G. CALINGAERT, Ind. Eng. Chem. 1934, 26, 504.
- (113) S. YOUNG, Fractionnal Distillation 1913, p. 40-42, MacMillan Co. Londres.
- (114) H. BURWINKEL, Thèse : Münster 1914.
- (115) D.F. OTHMER, Ind. Eng. Chem. 1943, 35, 614.
- (116) H.A. LUMBUHOB, Zur. fizic. Chim. 1940, 14, 782.
- (117) H.H. MÖBIUS, J. Prakt. Chem. 1955, 2, (274), 95.
- (118) W. HERZ, Z. Elektrochem. 1930, 36, 850.

CHAPITRE III.

EXAMEN COMPARATIF DES SYSTEMES

BINAIRES LIQUIDES.

La considération du tableau XV (en dépliant) incite à bien des remarques. Nous exposerons, dans le présent chapitre, celles qui nous paraissent les plus significatives.

1. - REPARTITION des SYSTEMES.

Afin d'avoir une idée de la répartition des systèmes binaires liquides organiques du point de vue de l'équilibre liquide-vapeur, nous avons effectué une statistique sur ceux qui figurent dans l'ouvrage de LANDOLT - BÖRNSTEIN (cité dans la chapitre II - 2ème partie). Sur plus de 600 couples liquides organiques (systèmes eau-composé organique compris), on trouve environ 150 systèmes à azéotrope positif et une trentaine à azéotrope négatif. Le reste est constitué par les systèmes zéotropiques parmi lesquels les systèmes idéaux sont très rares. Cette proportion est peut-être quelque peu arbitraire du fait que ce sont les liquides les plus communs et les plus simples qui ont fait l'objet de déterminations complètes ; cependant il semble que si l'azéotropisme positif est moins fréquent que le zéotropisme, l'azéotropisme négatif soit encore plus rare.

2. - COMPARAISON des SYSTEMES.

2. 1. - Si l'on ne tient pas compte de la constante diélectrique, on s'aperçoit que pour les systèmes suivant, aux erreurs expérimentales près, la

loi de Raoult les chaleurs de mélange sont nulles ou faibles et que les écarts, en particulier ceux mesurés par $\Delta S/S$, de la densité et de l'indice de réfraction par rapport à l'idéalité sont en général peu importants. Typiquement idéal apparaît, par exemple, le système chlorobenzène-bromobenzène (idéal même pour la constante diélectrique).

D'autre part, sauf cas particuliers sur lesquels nous reviendrons, les écarts pour les systèmes non idéaux sont en général importants sans que l'on puisse établir a priori de relation entre les écarts observés pour les différentes propriétés. Ceci semble net lorsque l'on passe d'une part d'un système à l'autre et d'autre part d'une propriété à l'autre pour un même système. Par ailleurs, les concentrations correspondant aux maxima des écarts relatifs observés d'une propriété à l'autre ne sont pas les mêmes. Ainsi, pour le système acétone-sulfure de carbone, qui possède un azéotrope positif (sous 740 mm) pour une fraction molaire de CS_2 , $f\text{-CS}_2 = 0,662$, présente une enthalpie de mélange maxima pour $f\text{-CS}_2 \approx 0,525$ et des écarts relatifs maxima à $f\text{-CS}_2 = 0,4$; $0,5$ et $0,85$ respectivement pour la densité, l'indice et la constante diélectrique.

2. 2. - D'un point de vue moins global.

2. 2. 1. - Il existe des systèmes pratiquement idéaux pour toutes les propriétés envisagées, tel le système chlorobenzène-bromobenzène.

Cependant des systèmes réputés idéaux, c'est-à-dire suivant bien la loi de pression, peuvent montrer des déviations par rapport à l'idéalité pour les autres propriétés. Ainsi, le système benzène-éther ne présente pas de chaleur de mélange, tandis que sa densité s'écarte de l'idéalité de $0,3 \%$ (maximum), son indice de $0,1 \%$ et sa constante diélectrique d'environ $2,5 \%$. De même le système benzène-toluène qui, en principe obéit à la loi de Raoult présente pourtant une chaleur de mélange mesurable (minima : -17 cal/m.m.), un écart de $0,2 \%$ pour la densité, $0,03 \%$ pour l'indice et $0,4 \%$ pour la constante diélectrique. Pour le système benzène-chlorobenzène, la chaleur de mélange est nulle, mais la densité, l'indice, et la constante diélectrique présentent respectivement les écarts maxima de $0,84$, $0,08$ et $9,3 \%$. De même, encore, le système benzène-1,2 dichloréthane suit la loi de Raoult mais manifeste une chaleur de mélange non négligeable ($\sim -19 \text{ cal/m.m.}$) et les écarts maxima de $1,4 \%$ pour la densité, $0,05$ pour l'indice de réfraction et 24% pour la constante diélectrique.

2. 2. 2. - D'autre part, pour des systèmes moins idéaux comme benzène-tétrachlorure de carbone, hexane-cyclohexane, chloroforme - tétrachlorure de carbone.....; on constate des déviations de la densité, de l'indice ou de la constante diélectrique en général plus faibles que celles de la pression, et toujours sans lien apparent. La chaleur de mélange est déjà importante.

2. 2. 3. - Par ailleurs, des systèmes comme benzène-pyridine, éther-tétrachlorure de carbone, et sulfure de carbone-tétrachlorure de carbone, qui sont très proches de l'idéalité si l'on se réfère à la forme de leur diagramme d'ébullition-rosée, montrent l'idéalité pour certaines propriétés et des écarts importants pour d'autres propriétés. Ainsi, le système éther- CCl_4 a une forte chaleur de mélange positive (+135 cal/mm) et possède l'idéalité⁴ pour la densité, l'indice et la constante diélectrique. De même le système CS_2 - CCl_4 présente 75 cal/m. m. d'enthalpie d'excès maxima et respectivement 2,4⁴; 1,5 ; et 2,3 % d'écarts maxima pour la densité, l'indice, et la constante diélectrique.

2. 2. 4. - Pour les systèmes qui, d'une manière nette ne suivent pas la loi de Raoult et ne présentent pas d'azéotrope, on reste surpris devant le manque de corrélation entre les écarts observés. Il suffit de considérer dans le tableau XV les systèmes eau-méthanol, acétone-éthanol, cyclopentanone-sulfure de carbone, hexane-benzène, acétone-tétrachloréthylène. A ces systèmes, on peut ajouter les systèmes sans azéotrope rassemblés dans le tableau XVI qui, sauf exceptions indiquées, présentent des diagrammes d'ébullition-rosée très éloignés du diagramme idéal. Les écarts relatifs maxima ont été mesurés comme pour les systèmes du tableau XV, les signes + et - précisent que la déviation à l'idéalité est positive ou négative.

2. 2. 5. - Dans le cas des systèmes avec azéotrope les écarts sont en général forts ou assez forts comme nous l'avons déjà remarqué. Nous ajoutons dans le tableau XVII quelques autres systèmes avec azéotrope dont certaines propriétés manquent, mais qui soulignent bien l'impression de désordre qui se dégage de la lecture du tableau XV.

TABLEAU XVI.

Systèmes non idéaux sans azéotrope (Supplément au tableau XV).

Système	Références ébulliométrie	ΔH cal/mm max ou min.	Réfé- rence	$100 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_m$	réfé- rence	$100 \left(\frac{\Delta n}{n} \right)_m$	réfé- rence	$100 \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right)_m$	réfé- rence
Méthanol-butanol 1	(44)	-		-		-	(43)	~ -13	(43)
Toluène-butanone 2	(45)	-		-		+0,45	(45)	-	
Acétone-1,2 dichloro- réthane	(46)(47)	-		-		+0,14	(46)	~ +7,5	(43)
Acétone-chlorobenzène	(13)	-		-		-	(43)	~ -13,5	(43)
Ether - éthanol	(48)(49)	~ +155	(50)(51)	-0,5	(52)	-	(52)	-32	(52)
Benzène-acide acéti- que	(21)(10)(53)	+100	(21)	-3,1	(54)	+0,2 [†]	(54)	-	(60)(61)
Eau-acétone	(55)(56)(57)	-		-4	(58)	+1,6	(59)	~ -30 ^s	
Eau-acide acétique	(62)(63)	~ -4,7 ^s +80	(64)	+4,6 [†]	(65)	+1,8	(65)	+5,5	
Eau-acétaldéhyde	(66)	-		+7,7 [†]	(67)	+2,8 [†]	(68)	-	
Benzène-chloroforme	(21)(56)(57)	~ +80	(21)	-1,3	(69)	-		-8,4	(70)
Cyclohexane-chloro- forme	(71)	+160	(72)	-5	(73)	-		-10	(73)
Cyclohexane-CCl ₄	(71)(74)(75)	+35	(76)	-2,5	(74)(75)	-		~ 0	(73)
Benzène - CS ₂	(21)(77)	+147	(21)	-4,2	(69)	-		-	
Chloroforme-CS ₂	(77)(21)	+150	(21)	+0,6	(50)	-		-	

φ Système se rapprochant plus de l'idéalité que les autres systèmes par la forme de leur diagramme d'ébullition-rosée.

† Courbe avec maximum

s Courbe avec maximum et minimum.

(Les numéros des références renvoient à la bibliographie portée en fin de thèse.).

2. 2.6. - Il importe de souligner également quelques constatations surprenantes. Par exemple, le système toluène-butanone-2 ne présente pas d'azéotrope alors que le système benzène-butanone-2 a un azéotrope positif. De même le système acétone-éthanol est sans azéotrope alors que le système acétone-méthanol est pourvu d'un azéotrope positif. Quant au système benzène-cyclohexane il surprend par sa forte chaleur de mélange et par son azéotropisme positif.

Nous pouvons d'autre part déjà nous étonner de trouver des systèmes comme tétrachlorure de carbone-éther qui montre des propriétés idéales pour la densité, l'indice, et la constante diélectrique, qui est presque idéal pour l'équilibre liquide-vapeur et qui a cependant une chaleur de mélange importante ; ou comme acétate d'éthyle- CCl_4 ou encore acétate d'éthyle-benzène qui présentent des chaleurs de mélange assez faibles, des propriétés voisines ou assez voisines de l'idéalité et comportent pourtant chacun un azéotrope positif.

3. - CHALEUR DE MÉLANGES.

Pour la plupart des systèmes il semble qu'en règle générale la formation du mélange s'accompagne d'une absorption de chaleur.

Les trois systèmes à azéotrope négatif suivants, dont nous avons pu trouver les chaleurs de mélange, n'obéissent pas à cette règle :

	ΔH Cal/mm. minima.	Référence.
Acétone-chloroforme	~ -500	Tableau XV
Ether - chloroforme	~ -600	Tableau XV
Pyridine- CH_3COOH	~ -1135	Tableau XVII

Le signe et l'importance de ces chaleurs de mélange correspondent sans aucun doute à la neutralisation d'un acide par une base. Parmi les exceptions à la règle d'endothermicité, on remarque aussi que le fait pour un système d'avoir une chaleur de mélange positive ($\Delta H < 0$) semble idéaliser les autres propriétés (hormis la constante diélectrique), même si les déviations par rapport à la loi de Raoult sont importantes (systèmes méthanol-éthanol, éther- CCl_4 , eau-méthanol, CCl_4 -acétate d'éthyle, acétone-chloroforme et éther-chloroforme). Le système pyridine-acide acétique fait exception.

Des composés comme les hydrocarbures accusent des chaleurs de mélange souvent importantes ; il est intéressant de comparer ces chaleurs à la forme du diagramme d'ébullition-rosée (tableau XVIII).

TABEAU XVII.

Systèmes avec azéotrope (Supplément au Tableau XV).

Système	Références ébulliomé- trie	ΔH cal/mm max. ou min.	Réfé- rence	$100 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_m$	Réfé- rence	$100 \left(\frac{\Delta n}{n} \right)_m$	Réfé- rence	$100 \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right)_m$	Réfé- rence
Systèmes à azéotrope positif.									
CCl_4 - méthanol	(79)(80)(81)	-		+ 16	(81)	+ 2	(79)	-58	(78)
CCl_4 - éthanol	(80)(82)	-		+9, 2	(83)	+0, 82	(83)	-52	(78)
CCl_4 - propanol 1	(84)	-		+5, 3	(85)	+0, 3	(86)	-	
Benzène-propanol 1	(21)(87)	+235	(21)	+0, 4	(88)	-		-39	(88)
Toluène-méthanol	(89)	-		+2, 2	(90)	-		-	
CS_2 - éthanol	(80)	+130	(91)	~ 0	(78)	-		-	
1, 2 dichloréthane- méthanol	(92)	-		+8, 2	(93)	-		-23	(43)
1, 2 dichloréthane- CCl_4	(94)	-		-		-		-35	(43)
1, 2 dichloréthane- cyclohexane	(92)	+426	(95)	-4, 4	(46)	-0, 4	(46)	-	
Cyclohexane - ben- zène	(96)(97)	+200	(98)(99)	-1, 3	(100)	-0, 5	(101)	-	
CS_2 - éther	(77)	+110	(69)	-8	(69)	-		-	
Benzène-butanone 2	(45)	-		-		0	(45)	-	
Benzène-acétate d'éthyle	(90)	+30	(90)	-0, 09	(69) (102)	-0, 35	(102)	-	

Systèmes à azéotrope négatif .

CHCl ₃ -méthyl 4. pentanone 2	(103)	-	-6, 3	(103)	-3, 8	(103)	-	
Acétone - cis di- chloréthylène	(104)	-	-		+0, 13	(108)	-	
Pyridine - acide acétique	(53)	-1135	(109) +4, 1*	(110)	+2, 2	(111)	-	
Eau-éthylènedia- mine	(105)	-	+2, 6	(112)	-		-	
CHCl ₃ -di isopro- pyléther	(106)	-	-8, 2	(73)	-		+32*	(73)
Cis dichloréthylène- acétate de méthyle	(104)	-	-		-0, 14	(108)	-	
Cis dichloréthylène- tétrahydrofuranne	(107)	-	-		+0, 1	(108)	-	
Trans dichloréty- lène-méthylal	(107)	-	-		-0, 14	(107)	-	

* Courbe avec maximum

(Les numéros des références renvoient à la bibliographie portée en fin de thèse).

TABLEAU XVIII.

Chaleurs de mélange et ébullition-rosée de systèmes formés d'hydrocarbures.

Système	Ebullition-rosée	Référence	ΔH cal/mm max. ou min.	Référence
Hexane - heptane	~ id.	T. XV	+ 5	T. XV
Hexane - cyclohexane	~ id.	T. XV	+ 55	T. XV
Benzène - toluène	id.	T. XV	+ 17	T. XV
Benzène - hexane	n. id.	T. XV	+207	T. XV
Benzène-cyclohexane	az. +	T. XVII	+200	T. XVII
Toluène - hexane	~ id.	(125)	+110	(126)
Toluène-cyclohexane	~ id.	(125)	+150	(126)
Toluène - heptane	n. id.	(45)	+135	(126)
Hexane - dodécane	-	-	+ 13	(127)(128)
Hexane - hexadécane	~ id.	(134)	+ 30	(128)
Heptane-méthylcyclohexane	~ id.	(125)	+9,5	(130)
Octane-tétraéthylméthane	~ id.	(131)	- 21	(131)
Heptane-hexadécane	-	-	+ 26	(129)

n. id. : non idéal sans azéotrope

~ id. : presque idéal (quelques %) ou diagramme d'allure presque idéale.

az. + : système avec azéotrope positif.

4. - INDICE DE REFRACTION.

L'indice de réfraction est la propriété qui, parmi celles examinées ici présente le moins d'écart vis-à-vis de l'idéalité. Les écarts les plus notables semblent être souvent la conséquence d'interactions moléculaires évidentes (exemple : systèmes renfermant des alcools, ou systèmes comprenant de l'eau), ou se produire pour les systèmes renfermant un composé d'indice faible et un composé très réfringent (systèmes avec sulfure de carbone).

On note que pour un grand nombre de systèmes la densité et l'indice manifestent des écarts à l'idéalité du même signe. La variation de la réfraction molaire :

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V$$

où, V est le volume molaire observé de la solution, est généralement très voisine d'une droite, même si la densité présente une variation importante par rapport à l'idéalité. Des exemples en sont donnés au chapitre VI (1ère partie), figure 33 (systèmes : acétone- CS_2 , acétone- CCl_4 , cyclopentanone- CS_2 , hexane-heptane, hexane-cyclohexane, acétate d'éthyle- CCl_4).

Enfin, si les systèmes suivant la loi de Raoult offrent des écarts peu prononcés pour l'indice de réfraction, on constate facilement que les systèmes non idéaux montrent des variations à l'idéalité sans l'apparence d'un lien direct avec l'ébulliométrie ou l'équilibre liquide-vapeur.

5. - CONSTANTE DIELECTRIQUE.

L'écart de la constante diélectrique par rapport à la droite idéale se manifeste pour la majorité des systèmes binaires.

5.1. - On peut cependant vérifier que pour les systèmes formés de composés réputés non polaires ou peu polaires la constante diélectrique s'écarte assez peu de l'idéalité comme le montrent les mélanges figurant dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX.

Système	100 $\Delta S/S$	100 $\left(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}\right)_m$
Toluène-benzène	0,23	+0,4
Hexane - heptane	0,08	+1,2
Benzène - CCl_4	0,02	-0,09
Hexane - cyclohexane	0,29	-0,4
CS_2 - CCl_4	1,64	-2,3
Hexane - benzène	1,2	-2
Cyclohexane - CCl_4 *	0	~ 0

* Extrait du tableau XVI.

5. 2. - Pour les systèmes formés d'un composé non polaire et d'un composé polaire, l'écart par rapport à la droite idéale est généralement important et peut dépasser 50 % dans certains cas. Le tableau XX illustre ce fait.

Hormis des exceptions comme les systèmes acétate d'éthyle- CCl_4 , benzène-chlorobenzène ou cyclopentanone- CS_2 , les déviations par rapport à l'idéalité sont négatives. Le système éther- CCl_4 se distingue par l'absence de déviation.

5. 3. - Enfin, pour les systèmes constitués de deux composés polaires dont le tableau XXI donne quelques exemples, si les déviations positives se montrent plus rares que les déviations négatives, il semble bien ne pas y avoir de règle générale. Le système chlorobenzène-bromobenzène formé de deux composés de forme très semblable et de constantes diélectriques voisines, est idéal.

5. 4. - On constate aisément qu'il n'existe pas de règle permettant de lier a priori la déviation de la constante diélectrique et les propriétés thermodynamiques. On peut avoir tendance à croire que des systèmes présentant de fortes déviations pour la constante diélectrique ne seront en général pas idéaux pour les autres propriétés ; cela n'est pas vérifié puisque des systèmes comme benzène-1,2 dichloréthane, benzène-chlorobenzène ou benzène-pyridine présentent de larges déviations bien qu'ils suivent de près la loi de Raoult.

5. 5. - Une propriété liant la densité à la constante diélectrique est la polarisation diélectrique calculée selon Debye ou selon Onsager-Kirkwood.

Les variations de la polarisation diélectrique en fonction de la composition offrent l'aspect d'une droite, confondue approximativement avec celle de la réfraction molaire pour les systèmes formés de liquides non polaires. (Exemples : polarisations calculées selon Debye des systèmes hexane-heptane, hexane-cyclohexane, Chap. VI, figures 33 et 34, tableau XIV.).

Pour les autres systèmes la variation n'est évidemment pas en général linéaire.

TABLEAU XX.

Ecart relatif maximum de la constante diélectrique de systèmes binaires formés d'un composé polaire et d'un composé non polaire.

Système	$100 \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right)_m$	Références
CCl_4 - chloroforme	-8,6	(113)
" - acétone	-26	(73)(114)
" - acétate d'éthyle	+2,3	(N)
" - 1,2 dichloréthane	-3,5	(43)
" - méthanol	-58	(78)
" - éthanol	-52	(78)
" - éther	0	(73)
Benzène-chlorobenzène	+9,3	(115)
" -pyridine	-12,5	(116)
" -méthanol	-50	(117)
" -éthanol	-49	(88)
" -propanol 1	-39	(88)
" -chloroforme	-8,4	(70)
" -acétone	-30	(78)
" -éther	-2,5	(43)(70)(118)
" -1,2 dichloréthane	-24	(43)(119)
CS_2 -acétone	-5,5	(26) (N)
" -cyclopentanone	+17,2	(N)
C_2Cl_4 -acétone	-35	(N)
Hexane -acétone	-50	(78)
Cyclohexane-acétone	-35	(73)
Cyclohexane-chloroforme	-10	(73)
Hexane-chlorobenzène	-8,3	(120)

On remarquera que tous les systèmes formés de composés non polaires l'indice et la constante diélectrique présentent des déviations de même signe, alors que pour les autres systèmes ces déviations ont une tendance assez marquée à être de signes contraires.

TABLEAU XXI.

Ecart relatif maximum de la constante diélectrique de systèmes binaires formés de composés polaires.

Système	$100 \left(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} \right)_m$	Références
Méthanol-éthanol	-2,5	(43)
Méthanol-butanol 1	-13	(43)
Méthanol-eau	-16	(43)(121)
Méthanol-acétone	-7,4	(43)
Méthanol-1,2 dichloréthane	-23	(43)
Ethanol-chloroforme	-50	(114)
Ethanol-acétone	-7,5	(114)
Ethanol-éther	-32	(52)
Acétone-chloroforme	+12	(73)(114)
Acétone-1,2 dichloréthane	+7,5	(43)
Acétone-chlorobenzène	-13,5	(43)
Chloroforme-éther	+27	(73)(122)(123)
Chloroforme-diisopropyl- éther	+32	(73)
Chlorobenzène-bromoben- zène	0	(70)

6. - IDEALITE DANS LE CAS DE PROPRIETES
COMME L'INDICE DE REFRACTION ET LA
CONSTANTE DIELECTRIQUE.

6. 1. - Trois points de vue peuvent être envisagés à notre avis pour définir l'idéalité des propriétés comme l'indice de réfraction et la constante diélectrique (ou encore la susceptibilité magnétique):

a) On peut penser qu'il n'y a pas de différence de nature entre ces propriétés et les autres telles que la pression de vapeur, l'enthalpie et la densité, et définir l'idéalité de la même manière que l'idéalité de ces trois propriétés, c'est-à-dire par l'additivité.

b) On peut estimer qu'il y a une différence de nature entre ces deux groupes de propriétés, c'est-à-dire remarquer que la pression de vapeur, l'enthalpie et la densité sont des propriétés d'état alors que l'indice ou la constante diélectrique sont des propriétés mesurant la réaction du système étudié à une action extérieure (champs électromagnétiques).

Rien n'empêche alors de définir encore l'idéalité, par analogie avec les propriétés thermodynamiques, en supposant que la réaction d'un des constituants est modifiée par la réaction de l'autre d'une façon proportionnelle à la concentration et que les réactions des deux constituants s'additionnent exactement pour donner la réaction totale du système.

c) Mais on peut aussi juger qu'il y a indépendance entre les deux groupes de propriétés et chercher alors à définir l'idéalité des propriétés comme l'indice, la constante diélectrique ou la susceptibilité magnétique indépendamment de la définition du système binaire idéal déduite de la thermodynamique.

6.2. - Si l'on pouvait effectivement assimiler toutes les propriétés, thermodynamiques ou non, à des propriétés d'état, il est bien évident que la première manière de voir s'appliquerait.

Le second point de vue ne paraît pas s'imposer dans sa conclusion, dans l'état actuel des théories.

Si l'on adopte la troisième manière de voir, les propriétés optiques, électriques et magnétiques telles qu'on les obtient sous la forme d'indice de réfraction, de constante diélectrique ou de susceptibilité magnétique, doivent être considérées à part des propriétés purement thermodynamiques (pression, chaleur de mélange, densité). En conséquence, le tableau XV pourra être considéré comme formé de deux parties distinctes : d'un côté nous aurons la pression de vapeur ou l'ébulliométrie, l'enthalpie d'excès et la densité ; et d'un autre côté : l'indice de réfraction et la constante diélectrique.

6.3. - Parmi les tentatives de définition de l'idéalité pour les propriétés autres que thermodynamiques citons l'exemple de la constante diélectrique. Selon les théories d'ONSAAGER (135) et de KIRKWOOD (136), reprises par DECROOCQ (43), la constante diélectrique du système binaire

idéal ϵ définirait comme la somme :

$$\epsilon = \epsilon_1 Y_1 + \epsilon_2 Y_2 \quad (1)$$

où ϵ_i et Y_i sont respectivement la constante diélectrique et la fraction volumique du constituant i . La concentration des constituants doit donc être exprimée en volume % et non plus en fraction molaire. Nous verrons au chapitre suivant (Fig. 38 et 39) comment la courbe de variation de la constante diélectrique pour les systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 et cyclopentanone- CS_2 se trouve modifiée avec ce mode d'expression de la concentration par rapport à la courbe de variation en fonction de la fraction molaire.

Cette définition de l'idéalité faisant appel aux fractions volumiques présente un certain inconvénient pour la comparaison des systèmes subissant des variations de volume importantes lors du mélange des constituants. Les fractions volumiques sont en effet imprécises si on les calcule directement ou par détermination de volumes molaires partiels. Néanmoins, on conçoit que les courbes de variation de la constante diélectrique en fonction soit de la fraction molaire, soit de la fraction volumique puissent être certainement très différentes pour des composés présentant des volumes molaires différents.

7. - CONCLUSIONS.

7. 1. - Outre la grande variété et la diversité numérique des écarts par rapport à la droite observées pour les propriétés des systèmes figurant dans les différents tableaux de ce travail, on s'aperçoit que le critère d'idéalité défini par la thermodynamique semble apparaître dans ses conséquences pratiques comme une condition d'idéalité qui n'est ni nécessaire ni suffisante.

a) En effet des systèmes comme benzène-toluène, chlorobenzène-bromobenzène, benzène-1,2 dichloréthane qui suivent la loi de Raoult montrent pourtant des chaleurs de mélange faibles mais mesurables.

Peut-être pour les systèmes considérés comme suivant la loi de Raoult (faibles pressions) les déterminations expérimentales ne sont-elles pas suffisamment précises. Peut-être un écart à la loi de Raoult qui serait du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales suffit-il à expliquer les déviations observées pour les autres propriétés dont en particulier la chaleur de mélange. Mais cela autorise-t-il à admettre les 19 calories par mole d'enthalpie d'excès mesurées pour le système benzène-1,2 dichloréthane et l'écart de 1,4 % ($\Delta S/S = 0,84$) observé pour la densité, comme la conséquence d'une déviation à la loi de Raoult attribuée à des erreurs expérimentales ?

Peut-être aussi, devrait-on considérer les fugacités elles-mêmes, en supposant qu'on puisse les atteindre facilement et avec précision, pour s'apercevoir qu'aucun système n'est parfaitement idéal et obtenir ainsi l'explication des déviations observées pour les systèmes binaires suivant la loi de Raoult.

b) D'autre part, pour le système éther- CCl_4 (tableau XV) qui a un diagramme d'ébullition-rosée idéal et montre l'idéalité pour la densité, l'indice de réfraction et même la constante diélectrique, on constate une chaleur de mélange importante alors qu'on attendrait plutôt une chaleur de mélange, si ce n'est nulle, au moins faible.

c) Quant au système chloroforme- CCl_4 (tableau XV), qui montre un écart certain mais modéré à la loi de Raoult, si la chaleur de mélange et la constante diélectrique s'écartent bien de l'idéalité, il n'en est pas de même pour la densité et l'indice de réfraction qui sont idéaux.

d) Enfin, parmi les exceptions les plus frappantes, on est surpris de trouver pour le système acétate d'éthyle- CCl_4 des propriétés idéales dans la densité et l'indice, voire même pour la constante diélectrique⁺, et une chaleur de mélange faible alors que le diagramme d'ébullition-rosée manifeste un azéotrope positif.

⁺ si l'on songe que l'acétate d'éthyle renferme comme impuretés trois composés à forte constante diélectrique (eau, acide acétique, alcool) accentuant la déviation positive.

7. 2. - Ces observations et le manque de corrélation entre les différentes propriétés des systèmes conduisent à des conclusions diverses.

a) Il peut en effet naître dans l'esprit de l'observateur un doute sur la validité du critère d'idéalité proposé par la thermodynamique en même temps que sur la validité pratique de ses deux corollaires ($\Delta H = 0$ et $\Delta V = 0$).

1 - Devant cet échec, qui n'est peut-être qu'apparent, on peut cependant en arriver à se demander si pour chaque propriété il ne faudrait pas considérer un critère d'idéalité particulier, autonome vis-à-vis de ceux des autres propriétés. On se bornerait alors à constater que tel système est ou n'est pas idéal pour cette propriété, sans que cela ne nuise à la recherche d'un lien entre les différentes propriétés.

2 - D'un autre point de vue, pourquoi ne pas prendre, par exemple, pour propriété fondamentale la densité et déduire les propriétés du système binaire idéal à partir d'une définition de la variation idéale de la densité. Ceci peut sembler à l'heure actuelle utopique, mais ne semble pas à rejeter systématiquement. Peut-être un jour définira-t-on le système idéal, non plus comme celui qui obéit à la loi de Raoult, mais comme celui qui obéira à une loi thermodynamique restant à découvrir, mais correspondant mieux à la réalité.

b) Il n'en demeure pas moins vrai, qu'on ne puisse pas actuellement prendre de meilleur critère d'idéalité que celui des pressions, ou tout au moins celui des fugacités. Ce critère, équivalent à la loi de Raoult aux faibles pressions, entraîne simultanément le critère de la conservation de l'enthalpie et celui d'additivité du volume des constituants.

Si l'on prenait comme critère d'idéalité de départ, la loi d'additivité des volumes ou la conservation de l'enthalpie, on voit mal comment pourrait être définie comme conséquence directe, l'idéalité pour les autres propriétés. Il apparaît aussi que si l'on se donnait pour critère d'idéalité de départ l'additivité des constantes diélectriques, ou l'additivité de toute autre propriété non thermodynamique, ou encore l'idéalité définie autrement que par l'additivité pour une propriété quelconque, il serait difficile actuellement de définir l'idéalité pour les autres propriétés et en particulier pour les propriétés thermodynamiques.

On doit donc se contenter du critère d'idéalité proposé par la thermodynamique comme étant le plus avantageux puisqu'il en entraîne deux autres.

Mais on peut regretter son manque de lien, apparent peut-être, avec les propriétés autres que thermodynamiques comme l'indice ou la constante diélectrique.

Enfin, il n'en reste pas moins vrai aussi, que, de même que le modèle de système binaire décrit par la thermodynamique, la droite joignant les valeurs de la propriété envisagée pour les composés purs, qu'elle coïncide ou non avec l'idéalité, demeure un moyen expéditif de comparaison des systèmes entre eux, comme nous l'avons fait.

c) Une autre conclusion découlant des observations faites, est qu'on ne peut que très rarement prévoir les propriétés d'un système binaire donné. Il n'y a pas de règle générale d'étude ; pour connaître ce système il faudra en étudier toutes les propriétés.

Il faut se méfier en particulier des analogies qu'on ferait volontiers d'un système à l'autre. On doit avoir bien présent à l'esprit que lorsqu'on mélange deux composés, on met en présence deux individualités physiques dont pratiquement on ignore tout de la prévision de leurs réactions mutuelles. Ainsi des molécules comme l'hexane et l'heptane que l'on peut estimer très semblables doivent cependant donner lieu à des interactions mutuelles non négligeables, puisque la pression de vapeur dévie de 1 %, qu'une chaleur de mélange de -5 cal/mole est détectable, et que la densité s'écarte de 1,5 % de l'additivité etc.... On saisit alors combien on peut, jusqu'à un certain point, rester désarmé devant les propriétés de systèmes comme acétone-méthanol ou acétone-chloroforme, encore qu'on ne se propose pas de prédire les propriétés du système chloroforme-éthanol (tableau XV).

D'un autre point de vue, on ne peut que rester confondu devant des systèmes qui n'obéissent pas au critère de départ (Raoult) et manifestent cependant pour d'autres propriétés une idéalité qu'on qualifierait volontiers d'insolite (exemple : acétate d'éthyle- CCl_4).

d) Enfin, une troisième sorte de conclusion apparaît dans le fait qu'on peut considérer l'azéotropisme positif comme une propriété n'entraînant pas des différences remarquables dans la non idéalité des autres propriétés par rapport à celles des systèmes non idéaux sans azéotrope. Il semble que peu de chose suffise pour faire passer, dans le cas de systèmes non idéaux, de l'absence d'azéotrope à la présence d'un azéotrope positif. C'est bien ce qu'il ressort à notre avis de l'examen des propriétés de systèmes comme acétone-benzène, acétone- C_2Cl_4 sans azéotrope,

et de systèmes comme benzène-cyclohexane, acétone-CS₂, acétone-CCl₄, ou plus généralement de la considération des deux groupes de systèmes dans les tableaux XV, XVI, XVII, où l'on voit que les écarts sont aussi variés et aussi importants.

Pour sa part, l'azéotropisme négatif semble correspondre à quelque chose de très différent, de plus grave dans la non idéalité, si l'on en juge par les systèmes acétone-chloroforme, éther-chloroforme ou pyridine-acide acétique.

7. 3. - Rappel de quelques théories.

7. 3. 1. - Introduction.

Dès que furent observées ces diverses particularités des systèmes binaires, on s'est naturellement efforcé d'en donner des interprétations théoriques qui, pour les premières tout au moins, n'étaient étayées que par peu de données expérimentales. Ce fut par exemple le cas de la théorie de DOLEZALEK (137) qui souleva de sérieuses polémiques en essayant d'expliquer la non idéalité par la formation d'associations définies au sein des liquides binaires.

Il est apparu par la suite plus intéressant de centrer son attention sur la chaleur de mélange, propriété mesurable avec suffisamment de précision et directement reliée aux coefficients d'activité.

Les théoriciens ont été frappés de constater que la dissolution mutuelle de composés comme le benzène et le cyclohexane, à molécules semblables, produit un azéotrope positif et une chaleur de mélange très importante (tableau XVII). Ou encore de constater que les systèmes toluène-hexane, ou toluène-cyclohexane dont le diagramme d'ébullition-rosée est très voisin de l'idéalité, manifestent des chaleurs de mélange, elles aussi, importantes (tableau XVIII). Il est surprenant d'observer que si la chaleur de mélange est négative pour ces systèmes, elle est au contraire positive, quoique faible, pour des systèmes comme octane - tétraéthylméthane (tableau XVIII). Enfin, la valeur de la chaleur de mélange pour un système particulier, et la grande diversité des chaleurs de mélange mesurées pour les systèmes binaires (en particulier systèmes figurant dans les tableaux XV, XVI, XVII, XVIII) n'ont pu que développer les préoccupations des théoriciens à ce sujet.

7. 3. 2. - Fonctions thermodynamiques d'excès.

o Le modèle de référence est le système binaire idéal (Chap. I, 2ème partie). Pour les systèmes non idéaux, rappelons qu'on définit des fonctions thermodynamiques d'excès par rapport aux fonctions du modèle idéal.

L'énergie libre d'excès est :

$$G_e = RT (x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2) = G_{\text{obs.}} - G_{\text{id.}}$$

et l'entropie d'excès :

$$S_e = - \frac{\partial G_e}{\partial T}$$

est reliée à l'enthalpie d'excès H_e par la relation :

$$H_e = G_e + TS_e$$

(x_1 et x_2 : fractions molaires ; f_1 et f_2 : coefficients d'activité ; l'enthalpie d'excès H_e n'est autre que la chaleur de mélange déterminée expérimentalement à pression constante, changée de signe).

o Deux cas particuliers peuvent s'envisager :

1) Si $S_e = 0$, c'est-à-dire si les molécules sont distribuées d'une manière aussi désordonnée que dans le système idéal, nous avons : $H_e = G_e$, et la solution est dite régulière (HILDEBRAND (138)(39)).

2) On a pendant longtemps cru que le fait d'avoir une chaleur de mélange nulle ou très faible devait entraîner l'idéalité pour l'équilibre liquide-vapeur. Or, (GUGGENHEIM (139)) il peut arriver que H_e soit nulle ou faible bien que le système ne soit pas idéal. Il suffit en effet que l'on ait :

$$G_e \approx - TS_e$$

Ces solutions sont alors appelées semi-idéales ou athermiques.

o Un aperçu du mode d'étude en thermodynamique des systèmes pour la chaleur de mélange est donné par le tableau XXII pris par HILDEBRAND (39) comme plan général de son ouvrage.

TABLEAU XXII.

Classification de systèmes binaires et des chaleurs de mélange selon HILDEBRAND et SCOTT (39)

Type de solution	$\bar{H}_1 - H_0$	$\bar{S}_1 - S_0$	Remarques
idéale	0	$-R \log_e x_1$	$a_1 = x_1$ $V_1 \cong V_2$
régulière	+	$-R \log_e x_1$	$a_1 > x_1$ $V_1 \cong V_2$
athermique, non idéale	0	$< -R \log_e x_1$	$a_1 < x_1$ $V_2 \gg V_1$
Associée (un composé)	+	$> -R \log_e x_1$	$a_1 > x_1$
Solvatée	-	$< -R \log_e x_1$	$a_1 < x_1$

$\bar{H}_1 - H_0$ représente la variation de l'enthalpie du constituant 1, $\bar{S}_1 - S_0$ sa variation d'entropie, résultant du passage de l'état pur à la solution de fraction molaire x_1 ; a_1 est l'activité de ce constituant, V_1 et V_2 sont les volumes molaires.

PRIGOGINE et DEFAY (42), pour leur part, classent d'une manière plus souple les solutions non idéales. Ils distinguent aussi les deux cas limites :

$$\begin{aligned} |H_e| &> T |S_e| && \text{(solutions régulières)} \\ |H_e| &< T |S_e| && \text{(solutions athermiques)} \end{aligned}$$

Dans le premier cas : $G_e \simeq H_e$ et les écarts à l'idéalité de l'équilibre liquide vapeur sont directement mesurés par la chaleur de mélange, tandis que dans le second cas la relation $G_e \simeq -T S_e$ souligne que les écarts à l'idéalité ont une origine entropique.

7. 3. 3. - Prévision de la chaleur de mélange par la considération de l'énergie configurationnelle des molécules.

En considérant la solution comme un réseau plus ou moins semblable à un réseau cristallin, on peut calculer son énergie configurationnelle. Celle-ci tient compte de la chaleur de mélange dont l'ordre de grandeur, ou tout au moins le signe, peuvent être prévus selon qu'on estime qu'une sorte ou l'autre d'interactions moléculaires est primordiale.

L'expression générale de la chaleur de mélange découlant de l'étude de l'énergie configurationnelle du système assimilé à un réseau cristallin est donnée par la relation :

$$H_e = K \cdot W \quad (1)$$

$K > 0$ est un facteur statistique lié au nombre de molécules et au nombre de paires de molécules formées par une molécule et les molécules avec lesquelles elle interagit fortement ; W est une fonction particulière, déterminée par les hypothèses, des énergies de vaporisation des constituants purs.

a) Si les interactions entre molécules sont dues uniquement à des forces de dispersion de LONDON, on peut écrire avec une bonne approximation :

$$H_e \simeq K \cdot \left(E_1^{1/2} - E_2^{1/2} \right)^2 \geq 0$$

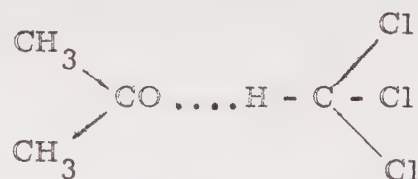
où E_1 et E_2 sont les énergies de vaporisation.

La dissolution mutuelle des constituants doit se faire dans ce cas par absorption de chaleur. Des systèmes formés d'hydrocarbures saturés (heptane-hexadécane, hexane-cyclohexane, hexadécane-2,2,4 triméthylpentane) ont des chaleurs de mélange satisfaisant à cette manière de voir. L'hypothèse ne tient pas pour des molécules trop dissemblables, comme octane et tétraéthylméthane où l'on observe une enthalpie d'excès négative.

b) Si les interactions intermoléculaires sont liées à des effets d'orientation électrostatique (interaction dipole-dipole), on peut envisager(42) toute une série de systèmes entre deux possibilités extrêmes :

- les interactions électrostatiques s'exerçant principalement entre les molécules de la même substance, la chaleur de mélange doit être négative ($\Delta H > 0$) : c'est ce que l'on observe pour les alcools combinés à un composé non polaire (tableaux XV, XVI, XVII) ;

- les interactions dipolaires s'exercent entre molécules des deux constituants et l'on a $\Delta H < 0$; le système acétone-chloroforme (tableau XV) où l'on admet l'interaction :



fournit un bon exemple (de même que les systèmes éther-chloroforme et pyridine-acide acétique).

7. 3.4. - Solutions régulières.

L'interaction entre les molécules de ces systèmes ne modifiant pas la distribution la plus probable, l'entropie est idéale. Si l'on se reporte à la formule (1), cette hypothèse de l'idéalité de l'entropie ne peut se justifier (42) que si le facteur W est au plus de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique, ce qui élimine le cas de fortes interactions électrostatiques (alcools par exemple) où W se montre beaucoup plus grand que l'énergie d'agitation.

Nous avons dans ce cas et en se référant toujours au modèle cristallin :

$$G_e = H_e = K. W.$$

Un calcul sur la probabilité de présence des molécules en un point donné conduit à :

$$G_e = \frac{n_1 n_2}{n} \cdot \alpha.$$

où n_1 et n_2 sont les nombres de moles et $n = n_1 + n_2$.

α est une fonction relativement simple des énergies de vaporisation des deux corps purs.

Si l'on se donne α pour un système, on pourra donc calculer les coefficients d'activité f_1 et f_2 d'après :

$$RT \ln f_1 = \alpha \cdot n_2^2$$

$$RT \ln f_2 = \alpha \cdot n_1^2$$

Dans le cas des forces de dispersion de London considérée comme seules interactions, on peut prendre :

$$\alpha = \left(E_1^{1/2} - E_2^{1/2} \right)^2$$

HILDEBRAND (138) et SCATCHARD (140)(141) ont généralisé l'étude à des composés présentant des volumes molaires différents, et trouvé les formules semi-empiriques reliant les volumes, les énergies de vaporisation et les coefficients d'activité :

$$RT \ln f_1 = V_1 \left(\frac{V_2 n_2}{V_1 n_1 + V_2 n_2} \right)^2 (d_1 - d_2)^2$$

$$RT \ln f_2 = V_2 \left(\frac{V_1 n_1}{V_1 n_1 + V_2 n_2} \right)^2 (d_1 - d_2)^2$$

$$\text{avec } d_i = \left(\frac{E_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad (\text{paramètre de solubilité}).$$

(V_1 et V_2 sont les volumes molaires des constituants purs).

A l'aide de ces formules, on peut donc prévoir au moins l'ordre de grandeur des coefficients d'activité pour un grand nombre de solutions. Un bon exemple est fourni par l'iode dans différents solvants (42). Connais-
sant les coefficients d'activité, on peut déterminer G_e .

Ce mode de calcul est cependant trop approché pour interpréter les valeurs observées pour H_e et par conséquent S_e n'est plus nulle. On ne pourra que dans très peu de cas affirmer qu'une solution est régulière, et on ne pourra que dans une très faible mesure prévoir si une solution sera régulière ou non. Ainsi (140) si le système $CCl_4-C_6H_6$ voit ses fonctions G_e et H_e coïncider, il n'en est pas de même pour un système qu'on pourrait estimer très semblable: $CS_2-C_6H_6$ où H_e est nettement supérieur à G_e ($S_e > 0$).

Il est d'ailleurs difficile de se livrer actuellement à une prévision quantitative de cette entropie d'excès (42).

7. 3.5. - Solutions athermiques.

Le terme entropique l'emporte nettement sur la chaleur de mélange qui est faible ou nulle. Des exemples sont fournis par des systèmes formés d'un composé à masse moléculaire importante et un solvant à faible masse moléculaire (valérienate de butyle-benzène, sébaçate de dibutyle - bromure de propyle) (143)(144). Ces solutions se caractérisent essentiellement par la différence de dimensions entre les particules des deux constituants, et présentent des écarts négatifs à la loi de Raoult. Leur entropie d'excès est positive. Mais comment expliquer les déviations positives à la loi de Raoult et les faibles chaleurs de mélange des systèmes acétate d'éthyle- CCl_4 et acétate d'éthyle-benzène, ou doit-on considérer ces systèmes comme non athermiques ?

7. 3.6. - Solutions associées.

L'étude théorique peut se faire en considérant le mélange des molécules associées et des monomolécules. On définit ainsi une solution idéale associée considérée comme la solution de complexes dans des monomolécules. Par des calculs plus ou moins compliqués de fugacités, découlant de

cette hypothèse, on détermine le signe de la déviation à la loi de Raoult qu'on observera chez le système associé. C'est ce qu'on observe effectivement, par exemple, pour les systèmes d'alcools en solution non polaire pour lesquels la déviation est positive et pour le système éther-chloroforme pour lequel la déviation est négative. En particulier, on observe un excellent accord entre les fugacités déterminées expérimentalement par ébulliométrie, et celles calculées à partir des données spectroscopiques dans l'hypothèse de la solution idéale associée pour les solutions d'alcools dans des solvants non polaires (42)(145)(146)(147)(148)(149)(150). PRIGOGINE et DEFAY (42) indiquent le domaine de validité du modèle de la solution idéale associée. L'entropie d'excès doit être négative pour une solution associée puisque l'association réduit le nombre d'unités moléculaires indépendantes. Les systèmes $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ et $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-acétone}$ le vérifient. Cependant S est positive pour les mélanges d'acétone avec l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique (151).

7. 3. 7. - Etude d'un système particulier : Système benzène-cyclohexane.

SCATCHARD, WOOD et MOCHEL (152), et WOOD et AUSTIN (153) ont étudié les systèmes benzène-cyclohexane, cyclohexane- CCl_4 , et CCl_4 -benzène dont les propriétés sont comparées dans le tableau XXIII. La forte entropie d'excès du système benzène-cyclohexane a d'abord été expliquée (39) comme étant due à une entropie anormalement petite d'un des liquides, causée probablement par un hasard d'orientation diminué, redevenant complet dans les mélanges. Si cette explication était correcte, l'entropie d'excès du premier système serait égale à la somme de celles des deux autres systèmes en admettant qu'il n'y ait pas de défaut de hasard d'orientation pour le tétrachlorure de carbone, et serait en général moindre que cette somme. Dans le tableau XXIII, on note que l'entropie d'excès pour le système benzène-cyclohexane est presque quatre fois aussi grande que la somme de celles des deux autres systèmes. Hormis le cas très improbable d'une entropie fortement négative pour l'un des systèmes qui ferait compensation, une étude détaillée des deux systèmes avec le CCl_4 montre que l'entropie d'excès ne peut avoir sa source dans l'entropie anormalement faible de l'un ou l'autre des constituants."

De son côté HILDEBRAND (154) a montré qu'un certain ordre dans les molécules des constituants purs pouvait se déduire de leur excès d'entropie de vaporisation. Les faits mentionnés ci-dessus peuvent trouver une

TABEAU XXIII.

Propriétés des systèmes benzène-cyclohexane, cyclohexane- CCl_4 et benzène- CCl_4 . (Concentration équimoléculaire).

	$\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{-CCl}_4$
Variation de volume en %	0,65	0,16	0,003
$100 \Delta P / P_i$ à 70°	9,73	2,17	2,75
" " " 40°	12,32	2,63	3,15
Différence	2,59	0,46	0,40
Différence avec le volume d'une solution régulière	0,88	0,06	0,16
$H_e = \Delta H$ cal/mole	175,8	34,2	30,2
G_e	74,4	16,7	19,5
$T S_e$	101,4	17,5	10,7
ΔE	120,0	20,7	29,0
ΔE calculée	26,0	3,8	9,2

(E = énergie interne).

explication qualitative en considérant la différence de forme des deux molécules (plan et hexagone déformé) et en admettant que l'ordre possible des molécules dans chaque constituant disparaisse lors de la dissolution.

WARD (155) a étudié la diffraction des rayons X par ce système et interprété les résultats comme indiquant une structure d'émulsion de taille submicroscopique. Mais WARREN et MURRAY (156) ont montré qu'on ne pouvait interpréter les résultats obtenus par la diffraction X comme révélant une structure à émulsion, même si elle existait.

7. 3.8. - Conclusion.

Cet aperçu sur les théories montre que, si dans certains cas, l'interprétation des résultats peut coïncider avec les déductions logiques, il n'en est que rarement ainsi. On peut obtenir des explications partielles pour quelques systèmes isolés, mais les théories n'englobent pas un champ d'applications suffisamment général pour permettre de prévoir les propriétés d'un système, dont en particulier la chaleur de mélange. Il faut donc être prudent dans l'interprétation des données expérimentales et encore plus circonspect en matière de prévision.

D'autre part, si l'on peut acquérir des indications précieuses sur les énergies d'interaction par la mesure des chaleurs de mélange et la détermination de l'équilibre liquide-vapeur, en particulier par la connaissance qu'elles apportent sur l'entropie du système, il reste assez difficile de préciser la nature de ces interactions dès qu'elles ne se situent plus dans le domaine des modèles simples envisagés par les théories.

CHAPITRE IV.

SYSTEMES BINAIRES SOLVANTS DU
DU CHLORURE DE POLYVINYLE.

Introduction.

1. - Dans sa thèse, TERRA (6) a examiné l'action d'un grand nombre de composés organiques liquides sur le chlorure de polyvinyle. Ceux-ci se répartissent en trois groupes : les composés inertes vis-à-vis de ce polymère, les agents de gonflement et les gélatinisants ou solvants. Ce travail insiste en outre sur le fait que certains systèmes binaires présentent vis-à-vis du chlorure de polyvinyle un pouvoir solvant accru par rapport à celui de chacun des constituants.

Sauf exceptions, de tels systèmes s'obtiennent en mélangeant un agent de gonflement et un agent gélatinisant ou solvant. TERRA remarque d'autre part que ces systèmes sont d'une manière générale formés d'un composé faiblement ou non polaire et d'un composé fortement polaire. Les meilleurs solvants consistent en un mélange de cétones avec le sulfure de carbone ou le tétrachloréthylène. Quatre systèmes se distinguent par leurs propriétés solvantes remarquables : ce sont les systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 , cyclopentanone- CS_2 et aldéhyde cinnamique- CS_2 .

Retenons plus spécialement les trois systèmes solvants formés de constituants liquides à température ambiante : acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 et cyclopentanone- CS_2 .

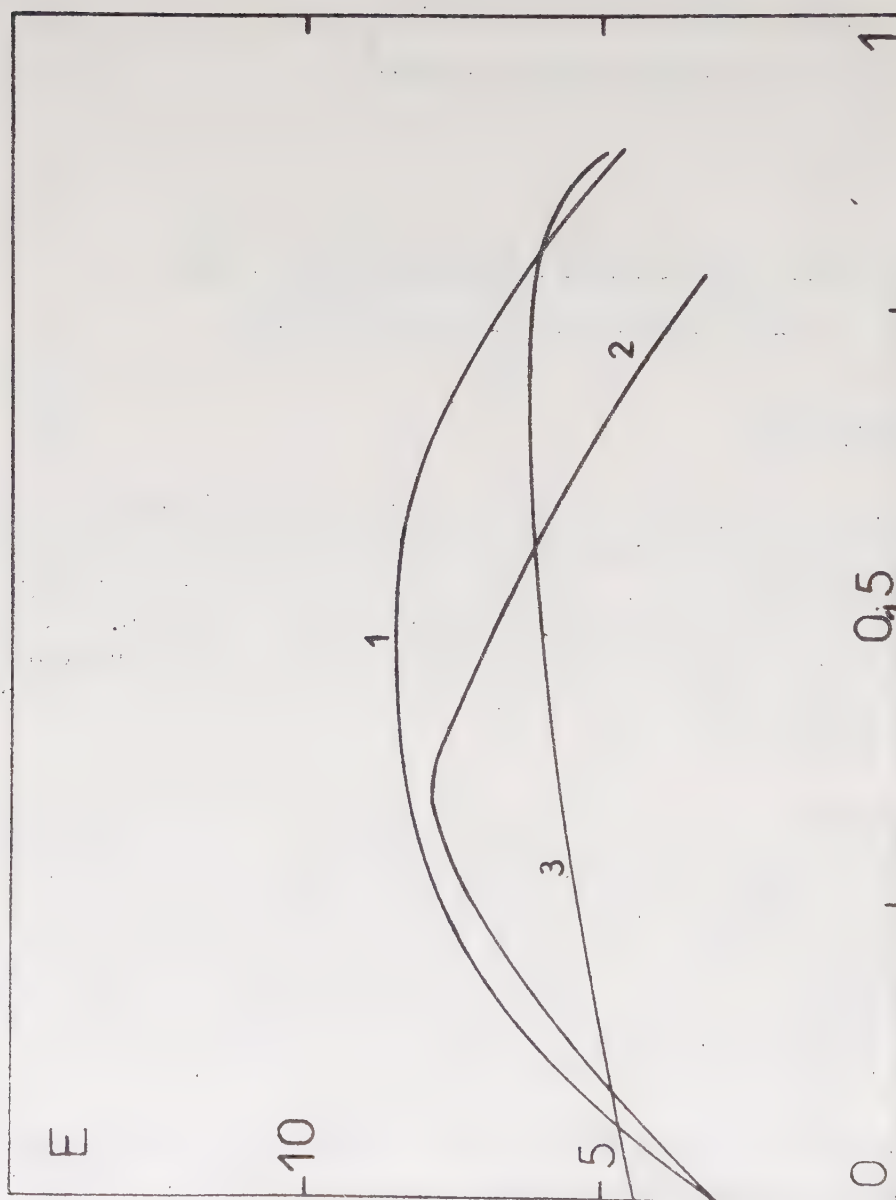


Figure 37.

Epaisseur d'une pastille de chlorure de polyvinyle attaquée (E en 10^{-1} mm) par les systèmes acétone- CS_2 (1), acétone- C_2Cl_4 (2) et cyclopentanone- CS_2 (3) en fonction de la fraction molaire de CS_2 ou de C_2Cl_4 .

2. - Nous reproduisons sur la figure 37 les variations du pouvoir solvant de ces trois systèmes en fonction de la concentration. Ces courbes ont été obtenues par TERRA en soumettant pendant une demi-heure des pastilles de chlorure de polyvinyle comprimé sous 1,6 Tonne/cm² à l'action de la même quantité de solvant binaire. La pastille était alors coupée en deux diamétralement et l'épaisseur attaquée mesurée par un microscope micrométrique.

On constate que c'est le système acétone-CS₂ qui présente le meilleur pouvoir solvant et pour un très large domaine de concentration. TERRA a indiqué d'autre part, que la cyclopentanone seule présente déjà un pouvoir solvant notable ("gélatinisation complète des pastilles suivie de dissolution totale") et que ce pouvoir solvant n'est pas accru par l'adjonction de sulfure de carbone d'une manière aussi marquée que pour l'acétone (ou les autres cétones aliphatiques à bas poids moléculaires). En effet, avec l'acétone pure il n'obtenait qu'une "faible gélatinisation superficielle". Cela incite donc à distinguer le système cyclopentanone-CS₂ des systèmes acétone-CS₂ et acétone-C₂Cl₄.

1 - ETUDE COMPARATIVE DES TROIS SYSTEMES SOLVANTS, COMPARAISON AVEC LES AUTRES SYSTEMES BINAIRES.

Dans le tableau XXIV figurent les écarts à l'idéalité des mélanges binaires de différents liquides organiques étudiés par TERRA. Cette liste n'est évidemment pas complète, car nous n'avons pas trouvé dans la littérature des données pour tous les systèmes que l'on peut obtenir en combinant ces liquides deux à deux. Cependant, si l'on se réfère en plus aux tableaux XV, XVI, XVII, on dispose d'une variété de systèmes suffisante pour tenter d'examiner si les trois systèmes solvants du chlorure de polyvinyle se différencient des systèmes non solvants ou de ceux dont le pouvoir solvant n'est pas accru par rapport à celui des constituants.

Les systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄ et cyclopentanone-CS₂ sont loin de posséder l'idéalité pour leurs propriétés (voir tableau XV ou le début du tableau XXIV).

1. 1. - Ces trois systèmes présentent des diagrammes d'ébullition-rosée très éloignés de l'idéalité (Fig. 3, 4 et 5). Le système acétone-CS₂ est le seul à posséder un azéotrope (positif).

TABLEAU XXIV.

Comparaison des écarts à l'idéalité de différents systèmes binaires étudiés par TERRA.

Système	Ebulli- tion - rosée	ΔH cal/mm max. ou min.	100 $(\frac{\Delta d}{d})_m$	100 $(\frac{\Delta n}{n})_m$	100 $(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon})_m$	Réfé- rence
I - Systèmes solvants et systèmes présentant en principe ou de fait un pouvoir solvant accru par rapport à celui des constituants						
Acétone-sulfure de carbone	az. +	+340	- 3,9	- 1,9	- 5,5	(1)
Acétone-tétrachloréthylène	n. id.	+210	+ 7,3	+ 1,0	- 35	(1)
Cyclopentanone-CS ₂	n. id.	+195	- 3,4	- 1,7	+17,2	(1)
Acétone - benzène	n. id.	+ 35	+ 0,7	+ 0,4	- 30	(1)
Acétone - CCl ₄	az. +	+ 60	+ 5,7	+ 0,5	- 26	(1)
Butanone 2 - CS ₂	az. +	-	-	-	-	(124)
II - Systèmes formés par des composés du même groupe ou de groupes différents et ne présentant pas de pouvoir solvant accru par rapport à celui des constituants.						
1) Composé sans action et agent de gonflement.						
Benzène - méthanol	az. +	+158	+ 1,9	+ 2,3	- 50	(1)
Benzène - éthanol	az. +	+140	+ 1,2	+ 0,9	- 49	(1)
Benzène - propanol 1	az. +	+235	+ 0,4	-	- 39	(3)
Ether - CCl ₄	~ id.	-135	0	0	0	(1)
CCl ₄ - CS ₂	~ id.	+ 75	+ 2,4	- 1,5	- 2,3	(1)
CCl ₄ - benzène	- id.	+ 28	+ 0,9	0	- 0,09	(1)
CCl ₄ - chloroforme	- id.	+ 55	+ 0,1	0	- 8,6	(1)
Chloroforme - éthanol	az. +	(-166 +112)	+ 5,3	+ 0,2	- 50	(1)
Hexane - benzène	n. id.	+207	- 2,6	- 0,8	- 2	(1)
Hexane - toluène	~ id.	+110	-	-	-	((125)
Cyclohexane - chloroforme	n. id.	+160	- 5	-	- 10	((126) (2)

TABLEAU XXIV (suite)

Système	Ebullition-rosée	ΔH cal/mm max. ou min.	100 $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_m$	100 $\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_m$	100 $\left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)_m$	Référence
2) Composé sans action, et gélatisant ou solvant.						
Méthanol - acétone	az. +	+165	+ 0,7	+0,48	- 7,4	(1)
Ethanol - acétone	n. id.	+270	+ 0,1	+0,05	- 7,5	(1)
1,2 dichloréthane-cyclohexane	az. +	+426	- 4,4	-0,4	-	(3)
3) Systèmes formés de composés appartenant au même groupe.						
Méthanol - propanol 1	- id.	+ 25	+0,14	+0,7	-1,6	(1)
Hexane - cyclohexane	- id.	+ 55	-0,85	-0,25	-0,4	(1)
Cyclohexane - CCl_4	- id.	+ 35	-2,5	-	~ 0	(2)
Benzène - CS_2	- id.	+147	-4,2	-	-	(2)
Benzène- Toluène	id.	+ 17	-0,2	-0,03	+0,4	(1)
Benzène - chloroforme	n. id.	+ 80	-1,3	-	-8,4	(2)
Chloroforme - CS_2	n. id.	+150	+0,6	-	-	(2)
Ether - CS_2	az. +	+110	-8,0	-	-	(3)
Ether - chloroforme	az. -	-650	-0,3	~ 0	+27	(1)
Benzène - éther	id.	0	-0,3	-0,1	-2,5	(1)
Chlorobenzène-bromobenzène	id.	+ 5	~ 0	~ 0	~ 0	(1)
Acétone - chloroforme	az. -	-500	+1,4	+0,3	+12	(1)

id. : système idéal

$\sim$ id. : système à diagramme d'ébullition-rosée idéal

- id. : système idéal à quelques % près

n. id. : système non idéal sans azéotrope

az. + : système avec azéotrope positif

az. - : système avec azéotrope négatif.

Les références (1)(2)(3) indiquent que le système considéré a déjà été mentionné respectivement dans les tableaux XV, XVI ou XVII. Les autres symboles ont la même signification que dans le tableau XV.

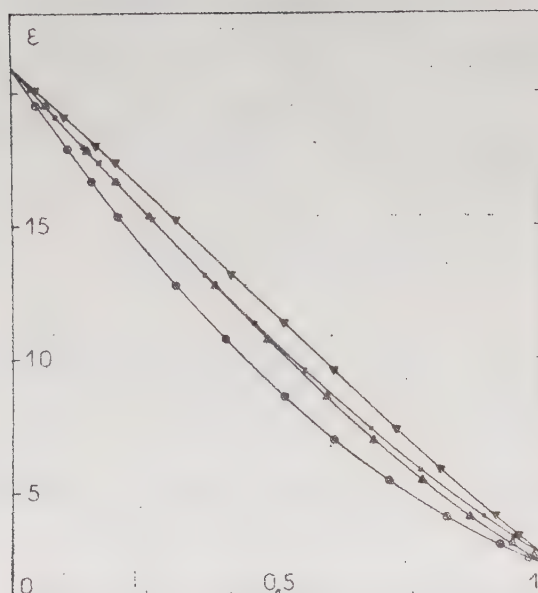


Figure 38.

Variation à 20°C de la constante diélectrique des systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 .

Acétone- CS_2 | ∇ variation en fonction de la fraction molaire de CS_2 ;
 | $\times$ variation en fonction de la fraction volumique de CS_2 .

Acétone- C_2Cl_4 | $\circ$ variation en fonction de la fraction molaire de C_2Cl_4 ;
 | $\triangle$ variation en fonction de la fraction volumique de C_2Cl_4 .

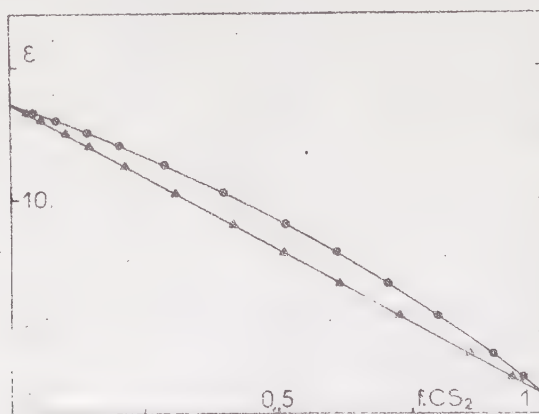


Figure 39.

Variation à 20°C de la constante diélectrique du système cyclopentanone- CS_2 en fonction de la fraction molaire de CS_2 : $\circ$; ou de la fraction volumique de CS_2 : $\triangle$.

1. 2. - Parmi les systèmes présentant une chaleur de mélange négative ($\Delta H > 0$), on constate que ces trois systèmes sont parmi ceux qui absorbent le plus d'énergie lors de la dissolution mutuelle de leurs constituants. On remarque aussi que parmi les systèmes formés d'un liquide polaire et d'un liquide non polaire ce sont eux qui manifestent les maxima d'enthalpie de mélange les plus élevés, hormis les systèmes cyclohexane-1,2 dichloréthane et benzène-propanol-1 dénués de pouvoir solvant.

L'importance de la chaleur de mélange semble être en rapport direct avec l'importance du pouvoir solvant.

A l'exception du système acétone- C_2Cl_4 , le maximum d'énergie absorbée s'observe dans la même zone de concentration que le maximum du pouvoir solvant (Fig. 37, 8, 9, 13).

1. 3. - Les trois systèmes se rangent parmi les systèmes manifestant des déviations importantes par rapport à la droite idéale pour l'indice de réfraction.

1. 4. - Propriétés diélectriques.

a) En ce qui concerne la variation en fonction de la fraction molaire de la constante diélectrique, l'écart par rapport à la droite joignant les constantes des corps purs est important. Cependant, les systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 montrent des déviations négatives alors que le système cyclopentanone- CS_2 montre une déviation positive, ce qui est assez rare.

b) Pour établir entre les constantes diélectriques des trois systèmes une comparaison à l'idéalité définie par DECROCCQ (Chap. III, paragraphe 6.3.), nous avons porté sur les figures 38 et 39 leurs variations en fonction de la fraction volumique, en même temps qu'en fonction de la fraction molaire. On observe dans ces conditions, que le système cyclopentanone- CS_2 est idéal pour la constante diélectrique, alors que les systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 présentent un écart à l'idéalité très proche en quantité et en qualité (Fig. 38).

Si la conclusion est différente lorsqu'on exprime la variation de la constante diélectrique soit en fonction de la fraction molaire, soit en fonction de la fraction volumique, on peut cependant estimer que dans les deux cas la distinction établie entre le système cyclopentanone- CS_2 et les systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 semble confirmée.

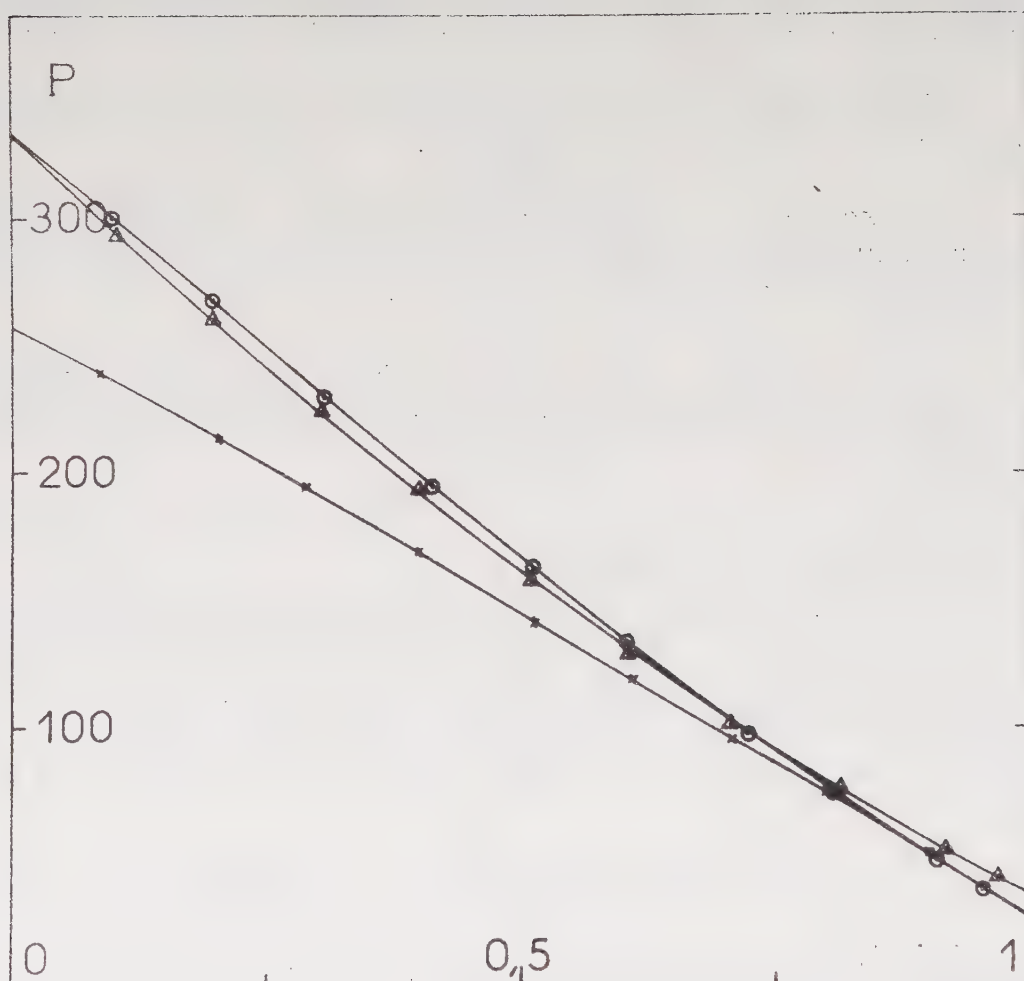


Figure 40.

Polarisation diélectrique (en cm³) calculée selon Kirkwood-Onsager des systèmes acétone- CS_2 $\odot$, acétone- C_2Cl_4 $\triangle$, et cyclopentanone- CS_2 $\times$, en fonction de la fraction molaire de CS_2 ou de C_2Cl_4 .

TABLEAU XXV.

Polarisation diélectrique à 20°C calculée selon Kirkwood-Onsager des systèmes Acétone-CS₂, Acétone-C₂Cl₄ et cyclopentanone-CS₂.
(f. = fraction molaire).

Acétone-CS ₂		Acétone-C ₂ Cl ₄		Cyclopentanone-CS ₂	
f. CS ₂	P. cm3	f. C ₂ Cl ₄	P. cm3	f. CS ₂	P. cm3
1	26,175	1	35,34	1	26,175
0,9530	37,3	0,9680	41,9	0,9030	50,47
0,9093	47,7	0,9160	52,5	0,8027	73,77
0,8078	73,6	0,8156	74,6	0,7081	95,45
0,7255	97,3	0,7084	101,2	0,6126	118,42
0,6080	133,0	0,6068	128,3	0,5166	141,07
0,5150	162,3	0,5121	156,5	0,4019	167,72
0,4154	194,1	0,4022	192,5	0,2901	193,46
0,3102	230,4	0,3085	223,6	0,2040	212,69
0,1971	268,5	0,2005	260,4	0,086	238,59
0,1009	299,8	0,1042	294,3	0	257,4
0	332,9	0	332,9		

c) Les courbes de polarisation diélectrique calculée suivant le formule de Debye et tracées (Fig. 34) en fonction de la fraction molaire ont une concavité de même espèce. Les courbes de système acétone-CS₂ et cyclopentanone-CS₂ sont très régulières, mais la courbe acétone-C₂Cl₄ présente un maximum.

Les courbes de polarisation calculée. (tableau XXV) suivant la formule de Kirkwood-Onsager :

$$P_{12} = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d_{12}}$$

(ϵ constante diélectrique du mélange, d_{12} densité du mélange, f_i fraction molaire du constituant de masse moléculaire M_i),

montrent (Fig. 40) une concavité inverse de celle obtenue suivant la formule

de Debye. La polarisation du système cyclopentanone- CS_2 varie linéairement ; il n'y a plus de maximum pour acétone-tétrachloréthylène et l'on observe une grande ressemblance de forme et des valeurs numériques voisines pour les courbes des systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 .

1. 5. - Conclusion.

L'examen comparatif de quelques propriétés des trois mélanges solvants que nous avons retenus laisse d'abord apparaître une distinction, manifeste surtout pour les constantes diélectriques entre le système cyclopentanone- CS_2 et les deux autres systèmes renfermant de l'acétone. Ceci est donc en accord avec les observations de TERRA selon lesquelles le sulfure de carbone joue, vis-à-vis de la cyclopentanone simplement le rôle de diluant tandis que l'acétone voit son pouvoir solvant notablement accru lorsqu'on lui ajoute du sulfure de carbone ou du tétrachloréthylène.

D'autre part, les trois mélanges solvants apparaissent comme très éloignés de l'idéalité et se font remarquer en particulier par leurs très fortes chaleurs de mélange. Ce phénomène révèle indiscutablement la mise en jeu d'interactions moléculaires importantes au moment du mélange, interactions qui peuvent très bien, comme l'avait déjà admis TERRA, modifier les interactions préexistant dans les liquides purs. Si on suppose en effet que l'acétone, à l'état liquide, est associée sans préciser pour l'instant la nature de cette association, on remarquera qu'il existe des analogies entre les propriétés physiques des trois mélanges solvants et celles de systèmes comportant un alcool (dont l'association est bien connue) et un composé non polaire.

Ainsi, d'après les tableaux XV, XVII et XXIV, on s'aperçoit que les systèmes benzène-méthanol, benzène-éthanol, benzène-propanol 1 ou CCl_4 -méthanol, CCl_4 -éthanol, CCl_4 -propanol 1 ou encore CS_2 -éthanol, tous avec azéotrope positif, présentent des chaleurs de mélange importantes et des écarts conséquents, semble-t-il, pour la densité, l'indice et la constante diélectrique. Le système apparemment le plus ressemblant aux systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 serait le système benzène-propanol 1. La comparaison est certainement tentante. Cependant, nous verrons dans les paragraphes suivants que si l'on estime que l'acétone pure est associée à l'état liquide, sa dissolution dans le sulfure de carbone se traduit par une modification de l'association moins marquée et beaucoup plus difficile à mettre en évidence que dans le cas des alcools en solution non polaire.

2. - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE INFRA-ROUGE ET RAMAN DES SYSTEMES ACETONE-CS₂, ACE- TONE-C₂Cl₄ et CYCLOPENTANONE-CS₂.

Nous avons étudié les spectres Raman et Infra-rouges des systèmes acétone-CS₂, acétone-C₂Cl₄ et cyclopentanone-CS₂, dans l'espoir de mettre en évidence une éventuelle désassociation de l'acétone et de la cyclopentanone dans des solvants non polaires.

En spectrographie Raman, nous avons constaté que les spectres des mélanges correspondaient sensiblement, aux erreurs expérimentales près, à la superposition des spectres des corps purs conformément à la loi bien connue. En infra-rouge, nous avons retrouvé le fameux effet de solvant, encore peu expliqué ; ce phénomène ne permet cependant pas de conclure que l'acétone ou la cyclopentanone dans le sulfure de carbone, ou l'acétone dans le tétrachloréthylène, subissent une désassociation du même type que celle observée lorsqu'on les fait passer de l'état liquide à l'état gazeux.

2. 1. - Appareillage.

2. 1. 1. - Raman.

Nous disposons d'un spectrographe HILGER. La source est constituée par quatre puissantes lampes à vapeur de mercure entourant le tube contenant l'échantillon liquide. Un filtre optique peut être intercalé entre le tube et les lampes. Le spectre a été photographié sur des plaques Ilford (E.40, rapides ; panchromatiques, antihalo, en verre normal, 82 x 107 mm ; Révélateur Kodak D.76, fixateur : hyposulfite à 250 g/l.). Elles sont développées à l'aide d'un photomètre enregistreur Hilger et Watts très sensible assurant une grande reproductibilité. Après un réglage optique soigné, nous avons étalonné le rouleau d'enregistrement en longueur d'onde en fonction de la distance à partir de raies du mercure prises comme références. Ceci a été réalisé à l'aide des spectres de la vapeur de mercure et du Xenon cités par BRODE (157), et à l'aide des raies Raman du tétrachlorure de carbone facilement identifiables et bien connues (158)(159)(160). Les produits purifiés comme au chapitre III -(paragraphe 1) ont été distillés directement dans les tubes de mesure à l'aide d'un petit appareil à distiller classique. Les temps de pose variaient entre 6 minutes et 1 heure. Nous avons dû utiliser un filtre de

nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée pour les mélanges renfermant du sulfure de carbone car celui-ci se décompose sous le rayonnement ultra-violet.

2. 1.2. - Infra-rouge.

Entre 0,8 et 2,5 μ , nous avons utilisé un spectrographe LERES et dans le domaine 2 à 24 μ un spectrographe LEITZ équipé ainsi : de 2 à 9 μ , réseau ; entre 9 et 15 μ : prisme de NaCl et pour 13 à 24 μ : prisme de KBr. Entre 2 et 15 μ , nous avons opéré avec une cellule à fenêtres de NaCl à épaisseur variable, ou avec des films entre fenêtres de CaF_2 ou NaCl, et entre 13 et 24 μ avec des films sous fenêtres de KBr. Pour l'acétone et la cyclopentanone à l'état gazeux, nous avons utilisé une cuve à gaz de 10 centimètres d'épaisseur et à fenêtres de NaCl.

2. 2. - Résultats.

2. 2.1. - Raman.

Nous avons retrouvé pour les corps purs la majeure partie des raies mentionnées dans la littérature :

- pour l'acétone :	390	489	528	787	903	1068	1225
	1346	1429	1707	2922	2965	cm^{-1} (158)(163)	
- pour CS_2 :	390	648	655	797	804	cm^{-1} (158)(159)(163)	
- pour la cyclo-							
pentanone :	473	580	711	811	893	960	1024
	1153	1232	1272	1408	1454	1726	1746
	2882	2905	2972	cm^{-1}	(158)(162)		
- pour le tétra-							
chloréthylène	235	347	447	464	512	574	
	1000	1025	1571	1998	cm^{-1}	(158)(161).	

Les systèmes acétone- CS_2 , acétone- C_2Cl_4 et cyclopentanone- CS_2 ont été étudiés à différentes concentrations :

Acétone- CS_2 : fraction molaire d'acétone :

0,803 0,533 0,306 0,148 0,073 0,035.

Acétone- C_2Cl_4 : fraction molaire d'acétone :

0,941	0,899	0,836	0,747	0,686	0,395
0,331	0,192	0,116	0,051		

Cyclopentanone-
 CS_2

: fraction molaire de cyclopentanone :

0,601	0,342	0,126	0,021
-------	-------	-------	-------

Nous n'avons observé, pour les mélanges étudiés, aucun déplacement des raies Raman de l'un ou l'autre corps qui soit supérieur aux erreurs expérimentales. Précisons que, dans notre installation, l'erreur sur la position des raies entre les raies e ($4358 \text{ \AA}$) et d ($4916 \text{ \AA}$) du mercure, était de 3 à 4 cm^{-1} , et de 2 cm^{-1} au plus en deçà de la raie e. JOERGES et NIKURADSE (163) prétendent avoir observé pour l'acétone dans le sulfure de carbone des déplacements de l'ordre de 1 cm^{-1} pour la bande 1707 cm^{-1} (CO) de l'acétone, et jusqu'à 6 et 7 cm^{-1} respectivement pour les bandes 787 et 1225 cm^{-1} (solutions diluées d'acétone). Nos mesures ne confirment pas ces observations.

2. 2.2. - Infra-rouge.

2. 2.2.1. - Système acétone- CS_2 .

a) Dans le tableau XXVI nous avons groupé les bandes comprises entre 2 et 24μ de l'acétone liquide, de l'acétone à l'état de vapeur et de l'acétone en solution dans le CS_2 ou le tétrachloréthylène, obtenues par différents auteurs, par TERRA (6) et par nous.

b) Nous avons d'autre part repris l'étude de TERRA effectuée sur le système acétone- CS_2 entre 0,8 et 15μ . Comme lui, nous n'avons observé aucun déplacement des bandes fondamentales de l'acétone lorsqu'on la met en solution concentrée ou diluée dans le CS_2 , autre que ceux très nets signalés pour les bandes 790 et 916 cm^{-1} (quelques cm^{-1}). Nous avons vérifié que celles-ci diminuent de fréquence par addition de CS_2 à l'acétone (Fig. 41) et que cette diminution est d'autant plus marquée que la dilution est plus grande. Pour la bande 916 cm^{-1} , par exemple, nous avons obtenu les déplacements suivants :

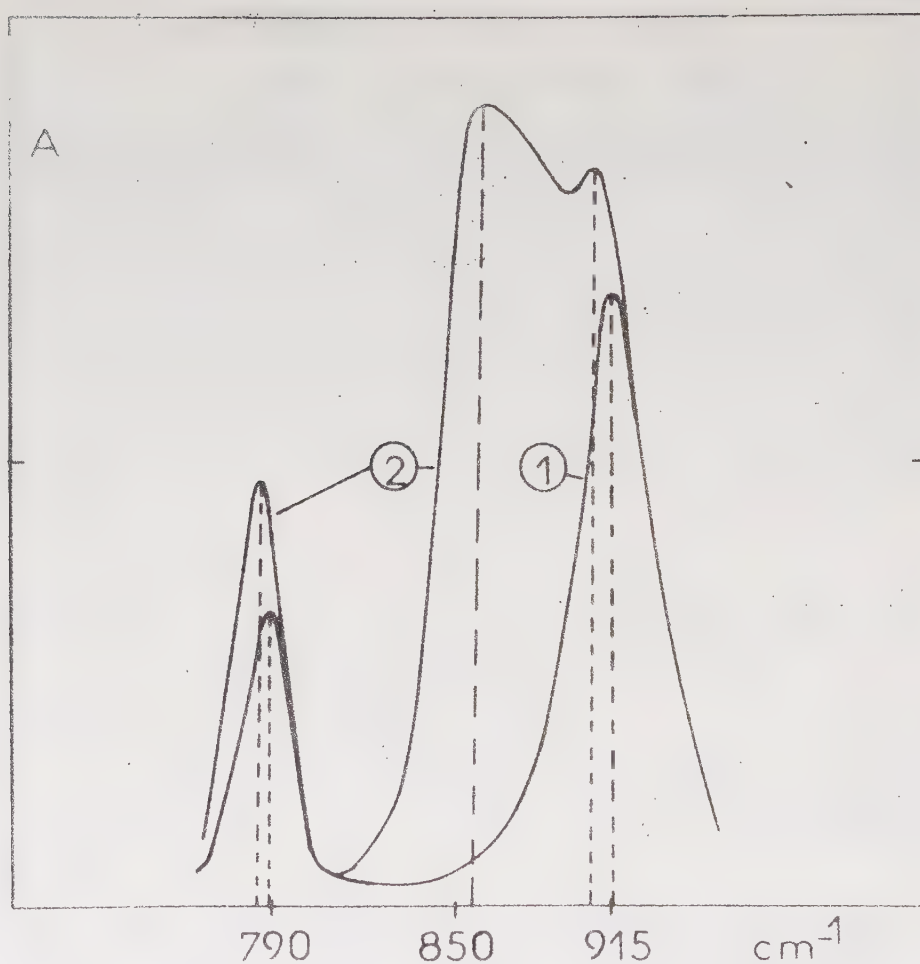


Figure 41.

Déplacements des bandes 790 et 916 cm^{-1} de l'acétone dans le sulfure de carbone (1 : film d'acétone ; 2 : acétone- CS_2 pour une fraction molaire d'acétone $\approx 0,04$; la bande intermédiaire est la bande 854 cm^{-1} du CS_2).

TABLEAU XXVI.

Bandes Infra-rouges de l'acétone entre 2 et 24 μ (5000 et 416 cm^{-1})

Acétone liquide			Acétone vapeur			Solution dans			
Terra	Nous	Littérature	Terra	Nous	Littérature	Terra	CS ₂	Nous	Littérature
-	m.r.	390 (164)	-	-	380 (164)	-	-	-	390 (164)
-	m.r.	492 (164)	-	-	484 (164)	-	m.r.	-	492 (164)
-	523	523 (164)	-	-	528 (164)	-	523	523	523 (164)
790	790	790 (166)	-	790	-	787	787	787	-
916	916	918 (166)	-	~ 916	-	909	911	911	-
1100	1100	1098 (166)	-	1100	-	1100	1100	1100	-
1204	1204	1204 (166)	1204	1190 1204 1214	-	1204	1204	1204	-
1340	1340	1338 (166)	1338	1340	-	1340	1340	1340	-
1444	1444	1444 (166)	1463	m.r.	-	1444	G.	1444	-
1716	1715	1716 (166)	1738	1738	1738 (169)	-	1715	1715	1715 (169)
-	-	1723 1729 (167) 1735	-	-	1740 (168)	-	-	-	1717 (168)
-	2146	-	-	-	-	-	G.	2146	-
-	2268	-	-	-	-	-	G.	2268	-
-	2436	-	-	-	-	-	2436	-	-
-	2571	-	-	-	-	-	2571	-	-
-	2915	-	-	2950	-	-	2915	2915	-
-	2959	-	-	2985	-	-	2959	2959	-
-	3003	-	-	3021	-	-	3003	3003	-
-	3413	-	-	3460	-	-	3413	3413	-

L'unité est le cm^{-1} . Pour les quelques bandes déplacées, c'est la fréquence extrême observée qui est mentionnée.

m. bande masquée par le solvant.

G. bande gênée par le solvant

m.r. bande mal résolue.

$\Delta \bar{\nu}$ cm ⁻¹	Fraction molaire d'acétone.
0	1
2	0,449
4	0,140
5,2	0,075
5,2	0,040

Ce phénomène n'est pas propre au sulfure de carbone, nous avons remarqué que la bande 916 cm⁻¹ décroît aussi de quelques cm⁻¹ dans le tétrachlorure de carbone ou le benzène.

Les bandes de CS₂, quant à elles, ne sont pas déplacées lorsqu'on ajoute de l'acétone au sulfure de carbone.

c) Dans la région 13 à 24 μ , la bande 492 cm⁻¹ de l'acétone n'a pas été obtenue avec assez de précision et se trouve masquée par la bande 523 cm⁻¹. Cette dernière semble décroître très légèrement de fréquence lorsqu'on augmente la dilution. LECOMTE, JOSIEN et LASCOMBE (164) n'ont pas observé de déplacement pour les bandes 523, 492 et 390 cm⁻¹ pour des solutions d'acétone allant de 0,1 à 1 mole par litre. D'autre part, la bande 654 cm⁻¹ du sulfure de carbone n'est pas déplacée.

d) A l'état de vapeur surtout à faible pression, un large accroissement de fréquence se remarque pour la bande CO (de l'ordre de 20 cm⁻¹) et pour son harmonique à 3413 cm⁻¹. Cette augmentation de fréquence est très vraisemblablement attribuable, selon BELLAMY (165), à une désassociation dipolaire de l'acétone. Une structure fine apparaît pour la bande 1204 cm⁻¹ à 1190 cm⁻¹, 1204 cm⁻¹ et 1214 cm⁻¹. Pour LECOMTE, JOSIEN et LASCOMBE (164) la bande 523 cm⁻¹ passe dans la vapeur à 528 cm⁻¹ tandis que les bandes 492 et 390 cm⁻¹ diminuent respectivement jusqu'à 484 cm⁻¹ et 380 cm⁻¹.

2. 2.2.2. - Système acétone-C₂Cl₄

Aucun déplacement de bande de l'acétone ou du tétrachloréthylène n'a été enregistré dans la région 0,8 à 24 μ . Il est dommage que les bandes 790 et 916 cm⁻¹ de l'acétone ne puissent ici encore

être étudiées ; elles sont en effet masquées par les bandes propres du tétrachloréthylène à 777, 800, et 908 cm^{-1} .

2. 2. 2. 3. - Système cyclopentanone- CS_2 .

Entre 0,8 et 9 μ aucun déplacement des bandes de l'un ou de l'autre composé n'a été remarqué.

La bande 914 cm^{-1} de la cyclopentanone est déplacée de 4 cm^{-1} environ en solution diluée (2,5 et 5 % en volume) mais non déplacée à concentration moyenne. Les bandes 12 et 12,36 μ semblent diminuer très légèrement de fréquence, même à forte concentration. Au-dessus de 13 μ aucun déplacement n'est enregistré.

A l'état gazeux, on observe, pour la cyclopentanone, comme pour l'acétone, une augmentation de fréquence de la bande CO du même ordre de grandeur, et de son harmonique ($\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$). La bande 1390 cm^{-1} passe à 1400 cm^{-1} .

2. 3. - Conclusion.

S'il est raisonnable de penser, comme le propose BELLAMY, qu'en passant de l'état liquide à l'état gazeux, l'acétone subit une "désassociation", c'est-à-dire que les associations de nature dipolaire sont rompues pour libérer les molécules individuelles, ce phénomène se traduit par un important accroissement de fréquence de la bande CO et de son harmonique, par un accroissement beaucoup plus faible de la bande 523, et par une diminution nette des fréquences des bandes 390 et 492. L'addition de sulfure de carbone ou de tétrachloréthylène à l'acétone modifie son spectre infra-rouge de façon tout à fait différente : la fréquence de la bande 1715 (CO) conserve sa valeur, et il en est de même pour les bandes 390, 492 et 523 tandis que les bandes 790 et 916 subissent une légère diminution de fréquence.

Complétant et confirmant les résultats de TERMA, nous constatons donc que l'addition de sulfure de carbone à l'acétone provoque une modification des interactions moléculaires de cette dernière tout à fait différente de celle qui résulte d'une vaporisation ; le sulfure de carbone ne désassocie pas purement et simplement l'acétone.

Comme nous allons essayer de le montrer dans le prochain paragraphe, il est probable que le sulfure de carbone fait évoluer l'association de l'acétone d'un type à un autre ; puisqu'il est d'autre part vraisemblable que cette association est de nature dipolaire, il était assez indiqué de rechercher, dans l'exploitation des constantes diélectriques, quelques bases facilitant l'interprétation du phénomène.

3. - COMPARAISON DE QUELQUES SYSTEMES CONSTITUES PAR L'ACETONE ET DES COMPOSES NON POLAIRES.

3. 1. - Dans le tableau XXVII sont portés les écarts à l'idéalité de quatre systèmes renfermant de l'acétone et un composé non polaire : hexane, cyclohexane, benzène, CCl_4 , et des systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 .

TABLEAU XXVII.

Ecarts à l'idéalité de quelques systèmes formés par l'acétone et un composé non polaire.

Système	Pouvoir solvant	Ebullio- mé- trie.	ΔH cal/mm max.	100 ($\Delta d/d$) _m	100 ($\Delta n/n$) _m	100 ($\Delta \epsilon/\epsilon$) _m	100 ($\Delta \epsilon/\epsilon$) _m
Acétone- hexane	non ac- cru	az. + (124)	-	- 3,2 (78)	0 (132)	- 50 (78)	-29
Acétone - cyclohexane	très lé- gèrement accru	az. + (124)	-	- 1,3 (73)	-	- 35 (73)	-20
Acétone - benzène(1)	légère- ment ac- cru	n. id.	+35	+0,7	+0,4	-30	-22
Acétone - CCl_4 (1)	en prin- cipe non accru	az. +	+60	+5,7	+0,5	-26	-14
Acétone - CS_2 (1)	Solvant	az. +	+340	-3,9	-1,9	-5,5	-16
Acétone - C_2Cl_4 (1)	Solvant	n. id.	+210	+7,3	+1,0	-35	-19

(1) cité dans le tableau XV.

(Dans l'avant-dernière colonne : écart de la constante diélectrique mesurée pour sa variation portée en fonction de la fraction molaire, et dans la dernière colonne, en fonction de la fraction volumique).

Ces systèmes sont tous non idéaux. Le système acétone-CS₂ présente la plus forte chaleur de mélange et l'écart le plus faible pour la constante diélectrique (fraction molaire).

3. 2. - Facteur de corrélation de KIRKWOOD.

a) Nous avons calculé la polarisation diélectrique selon KIRKWOOD-ONSAGER de ces systèmes (tableau XXVIII). La figure 42 montre la variation de cette quantité en fonction de la concentration. La polarisation de l'acétone dans ces différents systèmes présente les allures indiquées sur la figure 43.

Le facteur de corrélation, g , de Kirkwood (Fig. 44, tableau XXVIII) a été obtenu selon la méthode décrite par OSTER (133) en prenant pour moment dipolaire de l'acétone à l'état gazeux $\mu_0 = 2,9$ Débyes. (La polarisation du composé non polaire utilisé dans ces calculs a été calculée selon :

$$P = \frac{(n_D^2 - 1)(2n_D^2 + 1)}{9n_D^2} \cdot \frac{M}{d}$$

et pour l'acétone à 20° et 30°C, nous avons considéré pour somme de la polarisation électronique et de la polarisation atomique la quantité :

$$P_e + P_a = 1,05 P_e = \frac{(n_D^2 - 1)(2n_D^2 + 1)}{9n_D^2} \cdot \frac{M}{d} \cdot 1,05 = 18,4.$$

b) Pour les systèmes formés d'un composé polaire et d'un composé non polaire, la quantité dont diffère g de l'unité est une mesure de l'influence d'une molécule sur la rotation des molécules de son voisinage. Ce paramètre qui dépend uniquement du nombre de molécules voisines d'une molécule et de leur configuration relative est une mesure plus explicite de l'étendue et de la nature de l'association moléculaire que ne l'est la polarisation. Par exemple, dans le cas d'une association par dimères, $g \approx 0$ indique une forte association antiparallèle des dipôles et $g = 2$ une forte association parallèle. " (133).

OSTER a calculé g pour les systèmes : bromure de butyle-heptane, nitrobenzène-hexane, éthanol-heptane, éthanol-hexane ; pour ces

TABLEAU XXVIII.

Polarisation totale P_{12} calculée suivant KIRKWOOD-ONSAGER, polarisation de l'acétone P_2 et facteur g de Kirkwood pour des systèmes renfermant de l'acétone et un composé non polaire.
(f = fraction molaire).

Acétone - CS_2 20°C				Acétone - C_2Cl_4 20°C				Acétone - CCl_4 20°C			
f. CS_2	P_{12} cm ³	P_2 cm ³	g	f. C_2Cl_4	P_{12} cm ³	P_2 cm ³	g	f. CCl_4	P_{12} cm ³	P_2 cm ³	g
1	26,175	-	1	1	35,34	-	1	1	32,57	-	1
0,9530	37,3	260,8	1,04	0,9680	41,9	246,8	1,03	0,9581	42,2	321,8	1,36
0,9093	47,7	263,0	1,02	0,9160	52,5	241,3	0,97	0,9050	54,7	290,5	1,17
0,8078	73,6	272,8	1,01	0,8156	74,6	249,0	0,96	0,7933	82,3	283,4	1,08
0,7255	97,3	285,1	1,03	0,7084	101,2	261,6	0,97	0,6419	127,3	301,6	1,1
0,6080	133,0	298,5	1,06	0,6068	128,3	272,1	0,98	0,4212	186,5	300,4	1,06
0,5150	162,3	306,9	1,08	0,5121	156,5	283,9	1,01	0,2431	244,3	313,2	1,085
0,4154	194,1	313,4	1,09	0,4022	192,5	298,4	1,05	0,1013	295,0	324,9	1,12
0,3102	230,4	322,2	1,11	0,3085	223,6	307,7	1,07	0,0257	325,3	333,1	1,14
0,1971	268,5	328,0	1,13	0,2005	260,4	316,9	1,095	0	337,0	337,0	1,15
0,1009	299,8	330,5	1,13	0,1042	294,3	324,5	1,11				
0	332,9	332,9	1,14	0	332,9	332,9	1,14				

Acétone - Hexane 30°C				Acétone - cyclohexane 20°C			
f. hexane	P_{12} cm ³	P_2 cm ³	g	f. cyclohexane	P_{12} cm ³	P_2 cm ³	g
1	32,21	-	1	1	30,92	-	1
0,9503	41,2	204,8	0,9	0,9540	40,1	229,0	0,96
0,8834	53,7	213,1	0,9	0,8709	57,2	233,9	0,93
0,8231	65,6	218,7	0,9	0,6677	107,1	260,1	0,96
0,7377	85,0	232,1	0,93	0,4418	175,3	289,6	1,03
0,6325	111,7	247,8	0,96	0,1786	268,2	319,8	1,10
0,4236	175,0	281,8	1,045	0	337,0	337,0	1,15
0,1503	290,7	336,3	1,21				
0	371,6	371,6	1,32				

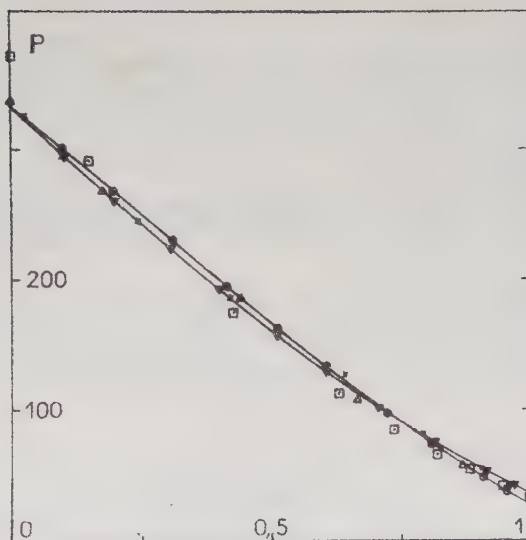


Figure 42.

Polarisation diélectrique (cm³) calculée selon Kirkwood-Onsager en fonction de la fraction molaire du composé non polaire des systèmes :

- ⊙ acétone-CS₂ à 20°C
- ▽ acétone-C₂Cl₄ à 20°C
- × acétone-CCl₄ à 20°C
- △ acétone-cyclohexane à 20°C
- ◻ acétone-hexane à 30°C.

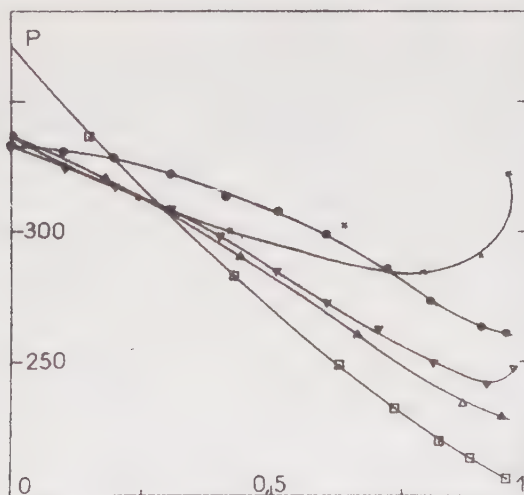


Figure 43.

Polarisation diélectrique de l'acétone dans différents composés non polaires en fonction de la fraction molaire du composé non polaire :

- ⊙ acétone-CS₂ à 20°C ; ▽ acétone-C₂Cl₄ à 20°C ; × acétone-CCl₄
- △ acétone-cyclohexane à 20°C ; ◻ acétone-hexane à 30°C.

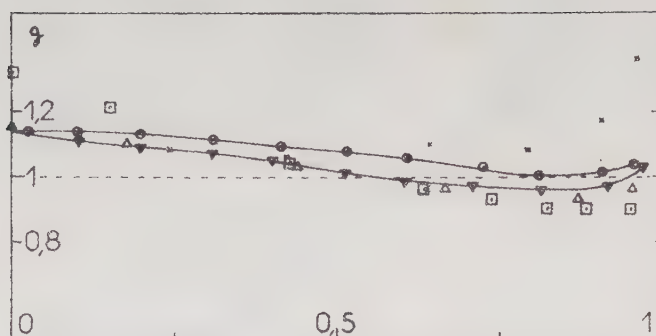


Figure 44.

Facteur g de Kirkwood en fonction de la fraction molaire du composé non polaire pour les systèmes :

- ⊙ acétone- CS_2 à 20°C
- ▽ acétone- C_2Cl_4 à 20°C
- × acétone- CCl_4 à 20°C
- △ acétone-cyclohexane à 20°C
- acétone-hexane à 30°C

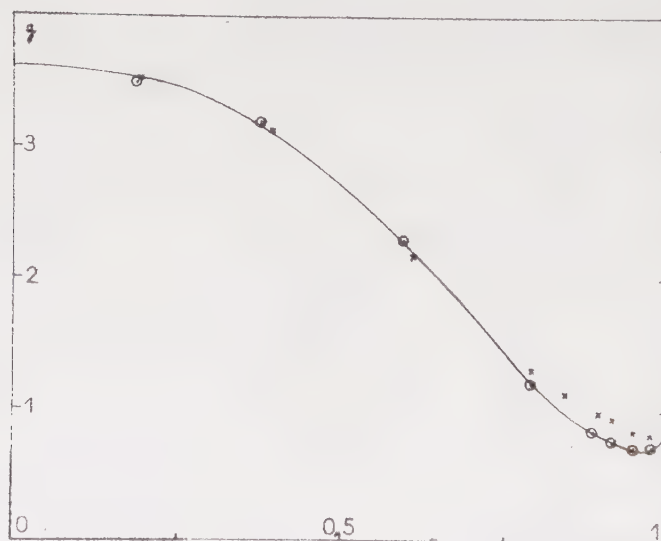


Figure 45.

Facteur g de Kirkwood en fonction de la fraction molaire du composé non polaire pour les systèmes :

- ⊙ butanol 1-cyclohexane
- × butanol 1- CCl_4

systèmes le facteur g varie d'une manière analogue en fonction de la concentration :

- pour le liquide polaire pur. g est presque égal à 1 ou plus grand,
- à mesure que la concentration en composé polaire décroît, g décroît d'une manière très accusée, passe par un minimum puis croît à nouveau pour devenir, par définition, égal à 1 à dilution infinie.

Des travaux en cours au Laboratoire montrent une même forme de courbe et des variations aussi importantes que pour les systèmes examinés par Oster, pour le butanol dans le cyclohexane ou le tétrachlorure de carbone (Fig. 45).

c) On note :

- d'une part la grande analogie des courbes de g pour les six systèmes examinés, des courbes de polarisation totale et de celles de la polarisation de l'acétone;
- d'autre part, la ressemblance dans la forme de la courbe de g pour ces systèmes et les systèmes constitués par un composé à fortes interactions électrostatiques (composé fortement polaire, alcool) et un composé non polaire.

Dans le cas des alcools où les variations de g sont importantes, on peut tenir compte de la valeur de g calculée. Dans le cas des six systèmes étudiés ici, il faut souligner que si l'allure de la courbe reste identique, la valeur numérique de g calculée peut varier d'une manière importante selon, en particulier, la valeur considérée pour le moment à l'état gazeux de l'acétone. C'est donc plutôt la forme de la courbe que les valeurs de g elles-mêmes qu'on doit envisager dans le cas de ces six systèmes.

L'acétone aurait tendance, à mesure que sa concentration croît, à s'organiser d'une manière où l'association antiparallèle prédomine, passant ensuite peu à peu à un état où l'association parallèle des dipôles serait prépondérante.

Par conséquent, s'il se produit une modification de l'association de l'acétone dans les solvants non polaires, et en particulier dans le CS_2 ou le C_2Cl_4 , ce phénomène est beaucoup moins marqué que pour les alcools. Si

l'on peut accorder une ressemblance de nature avec celui observé pour les alcools, l'ordre de grandeur semble demeurer très différent.

3. 3. - Bande CO de l'acétone.

Rappelons enfin que LASCOMBE, HAURIE et JOSIEN (169) ont comparé la fréquence de la bande du groupement carbonyle de l'acétone dans différents solvants non polaires et à l'état gazeux :

Gaz	Hexane	Cyclohexane	CCl_4	CS_2	
1738	1722	1721	1717	1715	cm^{-1}

Le sulfure de carbone gêne cette vibration de l'acétone plus que ne le font les autres solvants. Il est dommage que nous n'ayons pas pu déterminer avec plus de précision cette fréquence pour l'acétone dans le tétra-chloréthylène. On remarque aussi que l'écart maximum relatif de la constante diélectrique croît en même temps que la fréquence du groupement carbonyle.

4. - CONCLUSION.

La thèse de TERRA (6) montrant que l'étape première de la dissolution des macromolécules du chlorure de polyvinyle était un phénomène de solvation, les molécules capables de solvater devraient être en principe des solvants.

Or, cette interaction entre la grosse molécule et la petite molécule peut être fortement entravée si la petite molécule ne possède pas un degré de liberté suffisant : c'est ce qui se passe lorsque dans un liquide les petites molécules qui le constituent sont l'objet d'interactions importantes soit par associations chimiques comme les liaisons hydrogène, soit par association dipolaire. La rupture ou la modification de ces associations peut alors favoriser la fixation des petites molécules sur le polymère, donc la solvation, puis la dissolution. Cette rupture des associations peut résulter d'une vaporisation et c'est effectivement ce qu'a constaté TERRA pour un certain nombre de composés, en particulier pour l'acétone. Ou bien la modification des associations d'un composé polaire par l'adjonction d'un liquide

non polaire se traduit dans le cas des systèmes acétone- CS_2 et acétone- C_2Cl_4 par de forts effets thermiques et un écart important des propriétés physico-chimiques vis-à-vis de l'idéalité.

Le phénomène de modification des associations ne peut, semble-t-il, conduire à un mélange solvant que si les associations ne sont pas exagérément solides ; car dans la solvation les énergies mises en jeu sont du même ordre de grandeur que celles existant dans l'association de molécules comme celles d'acétone (interprétation).

Lorsqu'au contraire les associations entre les petites molécules sont trop fortes, la désassociation ou la modification de ces associations soit par vaporisation, soit par dissolution dans un composé non polaire ne sont jamais suffisantes pour amener les molécules individuelles dans un état leur permettant de solvater. Ainsi dans le cas du chlorure de polyvinyle, on constate que les alcools ou l'eau à l'état liquide sont sans action sur ce polymère, et ne le solvatent pas mieux à l'état de vapeur ou mélangés à un composé non polaire. Les systèmes binaires formés d'un composé associé polaire et d'un composé non polaire peuvent être le siège de fortes interactions comme le montre la non idéalité de leurs propriétés, la variation du facteur g ou la spectrographie infra-rouge, mais l'action solvante n'apparaît pas pour autant.

Autrement dit, si l'on arrive à interpréter qualitativement la solubilisation d'un polymère par un système solvant de façon assez rationnelle, il est pour le moment encore difficile, sinon impossible de prévoir les propriétés solvantes d'un système binaire vis-à-vis d'une chaîne macromoléculaire. En admettant même que l'on puisse les relier aux propriétés physico-chimiques du système binaire, il est certainement plus long de déterminer ces propriétés que de faire des essais de solubilisation.

Cependant, le fait d'analyser le mécanisme de la solubilisation comme l'a fait TERRA et d'essayer de situer les mélanges solvants d'un polymère dans l'ensemble des systèmes binaires, comme nous nous sommes efforcé de le faire, nous paraît présenter un intérêt indiscutable du point de vue d'une meilleure connaissance des interactions moléculaires.

CONCLUSIONS GENERALES.

Nous étant assigné comme but initial de préciser les conclusions de TERRA quant au mécanisme de solubilisation des hauts polymères dans les solvants mixtes, nous avons été amené à faire une étude assez générale des systèmes liquides binaires.

TERRA avait en effet principalement axé son travail sur l'étude de la solvation des chaînes macromoléculaires, en l'occurrence le chlorure de polyvinyle, par les petites molécules du solvant, et il avait de plus essayé de déduire de quelques propriétés physiques des mélanges binaires une explication de leur pouvoir solvant accru vis-à-vis de celui des liquides purs. Cette seconde partie n'avait cependant pu être esquissée faute de données expérimentales sur un nombre suffisant de systèmes pour aboutir à des conclusions bien étayées.

Il apparaissait donc opportun de rechercher de façon plus systématique en quoi se distinguent des autres les quelques mélanges binaires doués de ces propriétés solvantes remarquables. Ceci impliquait évidemment la considération d'un ensemble important de systèmes dont un groupe de propriétés physiques puisse être choisi comme élément de comparaison.

Si la littérature fournit dans ce domaine une quantité assez impressionnante de données, il nous a cependant paru prudent de trier ces dernières avec beaucoup de circonspection pour ne conserver que les valeurs dignes de confiance. Il nous a fallu en outre procéder à des redéterminations, dans le cas de données douteuses, et à déterminations nouvelles lorsqu'aucune donnée antérieure n'existait. Ainsi avons nous établi les diagrammes d'ébullition-rosée, mesuré les chaleurs de mélange, les densités, les indices de réfraction, les constantes diélectriques, et étudié les spectres infra-rouges et Raman pour les trois systèmes solvants du chlorure de polyvinyle : acétone-sulfure de carbone ; acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone. Nous y avons ajouté en partie les déterminations précédentes sur les systèmes : tétrachlorure de carbone-acétate d'éthyle, acétone-tétrachlorure de carbone, éther-tétrachlorure de carbone, benzène-pyridine, hexane - heptane,

hexane-cyclohexane.

Cet ensemble de déterminations, pour la plupart nouvelles, constitue la partie proprement expérimentale de notre travail.

Disposant alors, grâce à nos déterminations et à un choix de bonnes valeurs puisées dans les travaux antérieurs, de tout un ensemble de propriétés physiques dignes de confiance pour un grand nombre de systèmes binaires, nous avons pu classer ces derniers en fonction de leurs écarts vis-à-vis de l'idéalité et discuter ce concept même d'idéalité. Les trois premiers chapitres de notre seconde partie où sont exposées de telles discussions ainsi qu'un bref rappel des théories relatives aux mélanges liquides binaires, font essentiellement apparaître que le critère thermodynamique d'idéalité basé sur la loi de Raoult demeure, en gros, le plus satisfaisant ; il n'a cependant pas grande valeur prévisionnelle en ce qui concerne les autres propriétés du système car il demeure encore bien imparfait pour apprécier l'importance des interactions moléculaires.

Abordant alors, dans le quatrième et dernier chapitre de notre seconde partie, l'action solvante vis-à-vis du chlorure de polyvinyle de certains liquides binaires, nous constatons que ces derniers appartiennent indubitablement au groupe des systèmes franchement non idéaux. Puisque cette non idéalité est le signe manifeste d'interactions moléculaires notables, nous avons pu ainsi confirmer, dans leur ensemble, les conclusions de TERRA concernant le phénomène de solubilisation d'un polymère par les solvants mixtes. Comme nous le précisons, grâce au grand choix de données expérimentales dont nous disposons, les systèmes solvants d'un haut polymère doivent comporter au moins une individualité capable de solvater les grosses molécules et appartenir au groupe des mélanges non idéaux, c'est-à-dire que les interactions moléculaires y soient suffisamment importantes ; ces dernières se manifestent particulièrement bien par l'importance de la chaleur de mélange.

En conclusion, nous nous sommes efforcé, dans le présent travail, de donner une vue d'ensemble aussi étoffée que possible sur les propriétés physiques essentielles des systèmes binaires liquides, complétant lorsqu'il était nécessaire, les données expérimentales antérieures. Sur un plan plus pratique, nous avons tenté d'apporter de nouveaux supports expérimentaux aux mécanismes que l'on peut raisonnablement admettre pour expliquer l'action solvante des liquides binaires vis-à-vis des hauts polymères. Nous

avons cependant bien conscience que si l'on peut, à ce sujet, interpréter qualitativement les faits d'observation, il serait encore téméraire de prétendre à des prévisions sûres. La nature des interactions, en phase condensée, entre deux molécules identiques est à l'heure actuelle encore aussi mal connue que la modification de ces interactions due à la présence de molécules différentes. Peut-être avons nous réussi à montrer que, dans un tel domaine comme dans beaucoup d'autres, la prudence commande de ne point bâtir de théories prématurées basées sur un trop petit nombre d'observations et que contredisent les résultats de déterminations ultérieures.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H.A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren. Tome II :Das Makromolekül in Lösungen 1953. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg.
- (2) J. CORBIERE et Société RHODIACETA, Brev. Fr. 913,164.
U.S. Pat. 2.481.294.
- (3) D. DUCARROUGE et R.A. PÂRIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 1029.
- (4) R.A. PÂRIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1706.
- (5) J. CORBIERE, P. TERRA et R.A. PÂRIS, J. Polymer Sci. 1952, 8, 101.
- (6) P. TERRA, Thèse LYON 1956.
- (7) M.A. ROSANOFF et C.W. EASLEY, J. Am. Chem. Soc. 1909, 31, 953.
- (8) P. DASHINAMURTY et C. VENKATA RAO, Trans. Ind. Inst. Chem. Engrs 1955, 8, 57.
- (9) J. TIMMERMANS, Physico-Chemical Constants of the pure organic compounds, Elsevier publishing Co., Inc., New York 1950.
- (10) D.F. OTHMER, Ind. Eng. Chem. 1928, 20, 743.
- (11) D.F. OTHMER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1932, 2, 232-234.
- (12) D.F. OTHMER, Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 841.
- (13) D.F. OTHMER, Ind. Eng. Chem. 1943, 35, 614-620.
- (14) D.F. OTHMER et R. GILMONT, Ind. Eng. Chem. 1944, 36, 858-865.
- (15) BARBAUDY, Thèse Paris 1925.
- (16) A. SAUNIER, Thèse Lyon 1949.
- (17) J. QUINCHON et J. FERRAND, Mém. Poudres 1958, 40, 441-446.
- (18) W.F. TIMOFEEV, Publ. Polyt. School, Kiev 1905.
- (19) DANIELS, MATHEWS et WILLIAMS, Experimental physical Chemistry 3° Ed. 1941, p. 350, Mac.Graw-Hill book CY, Inc.
- (20) A. WEISSBERGER, Technique of organic Chemistry, Vol. I, part. I, 2° Ed., 1949, p. 737, Interscience Publishers Inc, N.Y.
- (21) G.C. SCHMIDT, Z. Phys. Chem. 1926, A 121, 221.
- (22) A. WEISSBERGER, Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I, part. I, 2° Ed., 1949, p. 256, Interscience Publishers Inc, New York.
- (23) R.R. DREISBACH et R.A. MARTIN, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2877.
- (24) Handbook of Chemistry and Physics 39° Ed. Chemical Rubber publishing Co.
- (25) F. FISCHER et C. ZERBE, Brennstoff-Chemie 1923, 4, 17.
- (26) M. JOERGES et A. NIKURADSE, Z. Naturforsch 1950, 5a, 259.
- (27) I.J. KRCHMA et J.W. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 1927, 49, 2408.

- (28) Table of dielectric Constants of pure Liquids. National Bureau of Standards. Circular 514, 1951.
- (29) R. MECKE et H. SPECHT, Z. Elektroch. 1958, 62, 500.
- (30) R.R. DREISBACH et R.A. MARTIN, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2875.
- (31) TIMMERMANS et DELCOURT, J. Chim. Phys. 1934, 31, 103.
- (32) TREW et WATKINS, Trans. Farad. Soc. 1933, 29, 1311.
- (33) R. PHILIPPE et A.M. PIETTE, Bull. Soc. Chim. Belg. 1955, 64, 600.
- (34) R.J. LE FEVRE, Trans. Farad. Soc. 1938, 34, 1127.
- (35) R.H. COLE, J. Chem. Phys. 1941, 9, 251.
- (36) G. AKERLOF, J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4125.
- (37) H. Ulich et W. NESBITAL, Z. Phys. Chem. 1932, B 16, 221.
- (38) G.N. LEWIS et M. RANDALL, Thermodynamics, 2° Ed., 1961, Mac Graw-Hill book CY, Inc., New York.
- (39) J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT, The Solubility of non electrolytes, 3° Ed. 1950, Reinhold Publishing Corporation New York.
- (40) E. HALA, J. PICK, V. FRIED et O. VILIM, Vapour-liquid Equilibrium 1958, Pergamon Press, Londres-New-York-Paris-Los Angeles.
- (41) D.H. EVERETT, Thermodynamique Chimique (traduit par R. PÂRIS) 1965, Dunod, Paris.
- (42) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, Thermodynamique Chimique 1950, Ed. DESOER, Liège.
- (43) D. DECROOCQ, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 127.
- (44) W.D. HILL et M. VAN WINCKLE, Ind. Eng. Chem. 1952, 44, 205 et 208.
- (45) H.H. STEINHAUSER et R.R. WHITE, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2912.
- (46) E. PAHLAVOUNI, Bull. Soc. Chim. Belg. 1927, 36, 533.
- (47) A. BRANDSTRÖM et L. SCHOTTE, Ark. Kemi. 1952, 3, 539.
- (48) A.R. GORDON et W.J. HORNIBROOK, Canad. J. Res. 1946, B. 24, 263.
- (49) W.P. MOELLER, S.W. ENGLUND, T.K. TSUIU et D.F. OTHMER, Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 711.
- (50) H. HIROBE, J. Coll. of Sci. Tokyo 1908, 25, n° 12.
- (51) J. DESMAROUX, Mem. Poudres 1928, 23, 198.
- (52) J. WYMAN Jr., J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 4116.
- (53) J. ZAWIDZKI, Z. Phys. Chem. 1900, 35, 129.
- (54) J.C. HUBBARD, Z. Phys. Chem. 1910, A 74, 207, Phys. Rev. 1910, 30, 740.
- (55) D.F. OTHMER, M.M. CHUDGAR et S.H. L. LEVY, Ind. Eng. Chem. 1952, 44, 1872.
- (56) W. REINDERS et C.H. de MINJER, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 1940, 59, 369.
- (57) C.H. de MINJER, Diss. T.H. Delft 1939.

- (58) R. C. ERNST, E. E. LITKHENHOUS et J. W. SPANYER Jr., J. Phys. Chem. 1932, 36, 842.
- (59) J. GRISWOLD et C. B. BUFORD, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2347.
- (60) G. AKERLOF, J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4125.
- (61) P. S. ALBRIGHT, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 2098.
- (62) D. F. OTHMER, N. SCHECHTER et W. A. KOSZALKA, Ind. Eng. Chem. 1945, 37, 895.
- (63) M. S. WREWSKY, K. P. MISCENKO et B. A. MUROMZEW, Z. Phys. Chem. 1928, 133, 362.
- (64) M. A. FAUCON, Ann. chim. Phys. 1910, VIII, 19, 70.
- (65) C. E. WARING, S. STEINGISER et H. H. HYMAN, J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 1066.
- (66) P. PASCAL, DUPUY, ERO et GARNIER, Bull. Soc. Chim. Fr. 1921, 29, 9.
- (67) N. S. KURNAKOV, N. K. VOSKRESENSKAYA, M. GOLTSMAN et M. SHUVALOV, Bull. Acad. Sci. URSS 1938, 379, (ser. ch.)
- (68) H. LANDER, Trans. Farad. Soc. 1948, 44, 729, 734.
- (69) H. HIROBE, J. Fac. Sci. Tokyo 1925, 1, 155.
- (70) J. W. WILLIAMS et I. J. KRCHMA, J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, 1888 ; 1927, 49, 1676.
- (71) R. S. NORRISH et G. H. TWIGG, Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 201.
- (72) E. BAUD, Bull. Soc. Chim. Paris 1915, IV, 17, 329.
- (73) D. P. EARP et S. GLASSTON, J. Chem. Soc. London 1935, 1709 et 1720.
- (74) G. SCATCHARD, S. E. WOOD et J. M. MOCHEL, J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 3206.
- (75) I. BROWN et A. H. EWALD, Austral. J. Sci. Res. 1950, A 3, 306.
- (76) D. S. ADCOCK et M. L. Mc. GLASHAN, Proc. Roy. Soc. A 1954, 226, 266.
- (77) J. HIRSHBERG, Bull. Soc. Chim. Belgique 1932, 41, 163.
- (78) H. HARMS, Thèse Würzburg 1938.
- (79) H. HIPKIN et S. H. MYERS, Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 2524.
- (80) A. NIINI, Ann. Acad. Sci. Fenn. 1940, A 55, n° 8.
- (81) G. SCATCHARD, S. E. WOOD et J. M. MOCHEL, J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 1957 et 1960.
- (82) D. TYRER, J. Chem. Soc. (London) 1912, 101, 1104.
- (83) J. A. BARKER, I. BROWN et F. SMITH, Discuss. Farad. Soc. 1953, 15, 142.
- (84) J. F. CARLEY et L. W. BERTELSEN, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2806.
- (85) K. REHFELD, Z. Phys. Chem. 1955, A 205, 78.
- (86) C. G. DENZLER, J. Phys. Chem. 1945, 49, 361.
- (87) LEE, SIANG CHIEH, J. Phys. Chem. 1931, 35(2), 3558.
- (88) G. L. et K. S. STAROBINETZ et L. A. RYZHIKOVA, J. Phys. Chem. (russian) 1951, 25, 1186 ; 1951, 235, 759.

- (89) M. BENEDICT, C.A. JOHNSON, E. SOLOMON et L.C. RUBIN,
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 1945, 41, 371.
- (90) E.R. WASHBURN et A. LIGHTBODY, J. Phys. Chem. 1930, 34, 2701.
- (91) A. WINKELMANN, Thèse Bonn 1873.
- (92) CH.R. FORDYCE et D.R. SIMONSEN, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 104.
- (93) V.V. UDOVENKO, R.P. AIRAPETOVA et R.I. FILATOVA,
J. Gen. Chem. (russian) 1951, 21, 1430.
- (94) W.A. KIREJEW et S.D. MONACHOVA, Zur. fizic. Chim. 1936, 7, 71.
- (95) H. TSCHAMLER, Monatsh. 1948, 79, 162, 223, 233, 243, 499 et 508.
- (96) G. SCATCHARD, S.E. WOOD et J.M. MOCHEL, J. Phys. Chem.
1939, 43, 119.
- (97) A.R. RICHARDS et E. HARGREAVES, Ind. Eng. Chem. 1944, 36, 805.
- (98) W.R. MOORE et G.E. STYAN, Trans. Farad. Soc. 1956, 52, 12, 1556.
- (99) R.M.A. NOORDTSIJ, Helv. Chim. Acta 1956, 39, 637.
- (100) C. MICHALEWICZ, Roczn. 1938, 18, 718.
- (101) B.V. IOFFE et A.G. MORACHEVSKII, J. Anal. Chem. (russian), 1955,
10, 3.
- (102) E. HERZEN, Helv. Chim. Acta 1902, 14, 232.
- (103) A.E. KARR, E.G. SCHEIBEL, W.M. BOWES et D.F. OTHMER,
Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 961.
- (104) N. ALPERT et Ph. J. ELVING, Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 1182.
- (105) A.L. WILSON, Ind. Eng. Chem. 1935, 27, 867.
- (106) R.H. EWEL et L.M. WELCH, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 2475.
- (107) D.G. FLOM, N. ALPERT et Ph. J. ELVING, Ind. Eng. Chem. 1951,
43, 1178.
- (108) N. ALPERT et Ph. J. ELVING, Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 1174.
- (109) N.A. PUSHIN, A.V. FEDYUSHKIN et B. KRGOVIC, Bull. Soc. Chim.
Belgrade 1940-46, 11, n° 1-2, 12.
- (110) L.E. SWEARINGEN et R.F. ROSS, J. Phys. Chem. 1935, 39, 821.
- (111) N.A. PUSHIN et P. MATAVULJ, Z. Phys. Chem. 1932, A 161, 341 ;
A 162, 415.
- (112) M.S. ELGORT, J. Russian Phys. Chem. Soc. 1929, 61, 947.
- (113) I.J. KRCHMA et J.W. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 1927, 49, 2408.
- (114) W. GRAFFUNDER et E. HEYMANN, Z. Phys. 1931, 72, 744.
- (115) R. MECKE et K. ROSSWOG, Z. Elektrochem. 1956, 60, 1, 52.
- (116) L. JANNELLI et P.G. ORSINI, Gazz. Chim. Ital. 1956, 86, XI, 1104.
- (117) J.H. LA ROCHELLE et A.A. VERNON, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 3293.
- (118) K. HIGASI, Sci. Papers. Inst. Chem. Phys. Res. Japan 1934, 34, 57.
- (119) A.A. VERNON, J. WYMAN et R.A. AVERY, J. Am. Chem. Soc. 1945,
67, 1422.
- (120) J.W. WILLIAMS et E.F. OGG, J. Am. Chem. Soc. 1928, 50, 94.

- (121) A.R. MARTIN et A.C. BROWN, Trans. Farad. Soc. 1938, 34, 742.
- (122) F. DOLEZALEK et A. SCHULZE, Z. Phys. Chem. 1913, A 83, 45.
- (123) I.E. COOP, Trans. Farad. Soc. 1937, 33, 583.
- (124) M. LECAT, "L'azéotropisme" 2^e Ed. 1949, Bruxelles.
- (125) L. SIEG, Chem. Ing. Techn. 1950, 22, 322.
- (126) A.R. MATHIESON et J.C.J. THYNNE, J. Chem. Soc. London, 1956, 3708.
- (127) J.H. VAN DER WAALS, Rec. 1951, 70, 101.
- (128) J.H. VAN DER WAALS, Trans. Farad. Soc. 1956, 52, 916.
- (129) J.H. VAN DER WAALS et J.J. HERMANS, Rec. 1949, 68, 181.
- (130) H. BRANDT, Z. Phys. Chem. 1954, A 2, 104.
- (131) V. MATHOT, Bull. Soc. Chim. Belg. 1950, 59, 111.
- (132) T. TCMONARI, Z. Phys. Chem. 1936, B 32, 202.
- (133) G. OSTER, J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 2036.
- (134) J.H. HILDEBRAND et J.W. SWENY, J. Phys. Chem. 1939, 43, 297.
- (135) L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1486.
- (136) J.G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 1939, 7, 911.
- (137) F. DOLEZALEK, Z. Physik Chem. 1908, 64, 727.
- (138) J.H. HILDEBRAND, Proc. Nat. Acad. Sci. 1927, 13, 267.
- (139) E.A. GUGGENHEIM, "Modern Thermodynamics" Methuen 1933, p.103.
- (140) G. SCATCHARD, Chem. Rev. 1931, 8, 321.
- (141) G. SCATCHARD, J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 995,
Trans. Farad. Soc. 1937, 33, 160.
- (142) J.H. HILDEBRAND, Chem. Rev. 1949, 44, 37.
- (143) K.H. MEYER et VANDER WYK, Helv. Chim. Acta 1944, 27, 845.
- (144) K.H. MEYER, WOLF et BOISSONNAS, Helv. Chim. Acta 1940, 23, 430.
- (145) A. NIINI, Ann. Ac. Scient. Fennicae 1940, A. LV, 8.
- (146) I. PRIGOGINE, Mem. Ac. Roy. Belg. (cl.Sc.) 1943, 20, fasc. 2.
- (147) R. MECKE et H. KEMPTER, Naturwissenschaften 1939, 27, 583.
- (148) E.G. HOFFMANN, Z. Phys. Chem. 1943, B. 53, 179.
- (149) R. MECKE, Z. Elektroch. 1948, 52, 107.
- (150) I. PRIGOGINE, V. MATHOT et A. DE SMYTER, Bull. Soc. Chim. Belg.
1949, 58, 547.
- (151) GORDON et HINES, J. Can. Res. 1946, 24, 246.
- (152) G. SCATCHARD, S.E. WOOD, et J.M. MOCHEL, J. Phys. Chem. 1939,
43, 119 ; J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 3206 ; J. Am. Chem.
Soc. 1940, 62, 712.
- (153) S.E. WOOD et A.E. AUSTIN, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 480.
- (154) J.H. HILDEBRAND, J. Chem. Phys. 1939, 7, 233.
- (155) H.K. WARD, J. Chem. Phys. 1934, 2, 153.

- (156) G.E. MURRAY et B.E. WARREN, J. Chem. Phys. 1939, 7, 141.
- (157) W.R. BRODE, Chemical Spectroscopy - 2° Ed. 1946, John Wiley et Sons, Inc., N.Y.
- (158) K.W.F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Akademische Verlagsgesellschaft Becker et Erler Kom. - GES, Leipzig 1943.
- (159) G. HERSBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure - II° Partie, 1949, p. 250. D. Van Nostrand, CY, Inc., N.Y.
- (160) P. DAURE, Introduction à l'effet Raman. Ed. de la Revue d'Optique théorique et instrumentale 1933, Paris.
- (161) D.E. MANN, N. ACQUISTA et E.K. PLYLER, J. Research Natl. Bur. Stds (Research paper N° 2474) 1954, 52, N° 2, 67.
- (162) L. PIAUX, C.R.A.S. Paris 1933, 197, 1647
1934, 199, 66.
- (163) M. JOERGES et A. NIKURADSE, Z. Naturforsch. 1950, 5a, 25-34.
- (164) J. LECOMTE, M.L. JOSIEN, et J. LASCOMBE, Bull. Soc. Chim. 1956, 163-5.
- (165) L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules - 2° Ed. 1959, p. 379, Methuen et Co. Ltd., London.
- (166) J. LECOMTE, J. Phys. Rad. 1945, 6, 127.
- (167) E. GRAY et C. MANGIN, J. Phys. Rad. 1954, 15, 9.
- (168) M.L. JOSIEN et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys. 1955, 2, 162.
- (169) J. LASCOMBE, M. HAURIE, M.L. JOSIEN, J. Chim. Phys. 1962, 1233.

TABLE des MATIERES.

Page :

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PREMIERE PARTIE.

CHAPITRE I. - Ebulliométrie	3
CHAPITRE II. - Chaleur de mélange	15
CHAPITRE III. - Densité	27
CHAPITRE IV. - Indice de réfraction.....	35
CHAPITRE V. - Constante diélectrique	41
CHAPITRE VI. - Réfraction molaire et Polarisation diélectrique	51

DEUXIEME PARTIE.

CHAPITRE I. -	59
CHAPITRE II. - Données expérimentales sur quelques systèmes binaires	63
CHAPITRE III. - Examen comparatif des systèmes binaires liquides	73
CHAPITRE IV. - Systèmes binaires solvants du chlorure de polyvinyle	101
CONCLUSIONS GENERALES	127
BIBLIOGRAPHIE	131
TABLE DES MATIERES	137

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

DETERMINATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA
TAILLE DES CRISTALLITES AU MOYEN DE L'EQUATION
DE SCHERRER.

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. R. PÂRIS, Président

R. BERNARD }
J. C. MERLIN } Examineurs

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 14 Juin 1965.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

